Einwirkung freier Radikale auf Diazomethan

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Rudi Renner
aus Ebingen

1969

Einwirkung freier Radikale auf Diazomethan

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Rudi Renner
aus Ebingen

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

g der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1969

kan: Professor Dr. Adolf Seilacher

Berichterstatter: Professor Dr. Eugen Müller

Berichterstatter: Professor Dr. Ernst Bayer

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn

Professor Dr. Eugen Müller,

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für sein stetes Interesse und die großzügig gewährte Förderung.

Ferner danke ich Herrn Univ.-Dozent Dr. Anton Rieker für seine Hilfe.

Inhaltsübersicht

	Seite
THEORETISCHER TEIL	
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Umsetzung von Diazomethan 1 mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 2	3
III. Strukturaufklärung der Verbindung 3	4
1. Summenformel	4
2. Strukturmöglichkeiten	4
3. Spektroskopische Daten	6
a) ESR- und Massenspektrum	6
b) IR- und UV-Spektrum	7
c) NMR-Spektren	8
4. Chemische Untersuchungen	10
a) Hydrierversuche	11
b) Spaltung mit Na/K-Legierung	11
c) Spaltung mit NaJ/Eisessig	12
5. Struktur	14
IV. Strukturaufklärung der Verbindung 4	15
1. Summenformel	15
2. Spektroskopische Daten	15
a) ESR- und Massenspektrum	15
b) IR- und UV-Spektrum	16
c) NMR-Spektren	16
3. Chemische Untersuchungen	18
4. Struktur	19
V. Umwandlungsprodukte des Cyclohexadienyl-norcarenyl-methans 4	21
1. Reaktionen von 4	21
a) Hydrierversuche	21

Seite

b) Na/K-Legierung 21

c) Säuren 24

d) Pyrolyse 25

2. Reaktionen des Phenols 13 27

a) Hydrierversuch 27

b) Pyrolyse 28

c) Abbau mit Ph_3PBr_2 28

d) Dehydrierung 29

3. Reaktionen des Chinonmethids 17 30

a) Hydrierung 30

b) Oxydationsversuche 30

c) Ozonisierungsversuche 31

VI. ESR-Spektroskopische Untersuchungen 34

1. Ketyle 34

a) Cyclohexadienyl-norcarenyl-methan 4 bzw. 4a 34

b) Chinonmethid 17 35

2. Aroxyle 35

a) Phenol 13 35

b) Vergleichsphenol 14 37

VII. Zum Mechanismus der Reaktion von 1 mit 2 38

VIII. Zur Reaktion freier Radikale mit Diazomethan. Zusammenfassende Diskussion der Versuchsergebnisse 40

IX. Zusammenfassung 42

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines 46

II. Darstellung der Ausgangsverbindungen 48

1. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol 48

2. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-3,5-dideutero-phenol 48

Seite

3. Diazomethan 49

4. Dideuterodiazomethan 49

II. Umsetzung des Aroxyls mit Diazomethan 51

1. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl und CH_2N_2 51

2. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl und Dideuterodiazomethan 54

3. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-3,5-dideutero-phenoxyl und CH_2N_2 54

IV. Umsetzungen des Cyclohexadienyl-cycloocta-trienyläthers 3 55

1. Hydrierversuche 55

a) bei Normaldruck 55

b) unter erhöhtem Druck 55

c) bei erhöhter Temperatur 55

2. Spaltungen mit Na/K-Legierung 56

a) Aufarbeitung mit Methanol 56

b) Aufarbeitung mit Äther/H_2O 57

3. Spaltung mit NaJ/Eisessig 57

V. Umsetzungen des Cyclohexadienyl-norcarenyl-methans 4 59

1. Hydrierversuche 59

a) bei Normaldruck 59

b) unter erhöhtem Druck 59

2. Na/K-Legierung 59

3. NaJ/Eisessig 60

4. Eisessig 60

5. Trifluoressigsäure 60

6. Pyrolyse 60

VI. Umsetzungen der Reaktionsprodukte des Cyclo-hexadienyl-norcarenyl-methans 4 62

Seite

1. Hydrierversuch von 13 62
2. Pyrolyse von 13 62
3. Abbau von 13 mit Triphenylphosphindibromid 62
4. Oxydation von 13 zum Chinonmethid 17 63
5. Hydrierung des Chinonmethids 17 64
6. Oxydation des Chinonmethids 17 64
   a) mit MnO_2 64
   b) mit $KMnO_4$ 64
7. Darstellung von 2,6-Di-tert.-butyl-4-benzyliden-cyclohexadienon 65
   a) p-Benzylphenol 65
   b) 2,6-Di-tert.-butyl-4-benzyl-phenol 65
   c) 2,6-Di-tert.-butyl-4-benzyliden-cyclohexadienon 65
8. Ozonisierungsversuche 66
   a) Endpunktsmethode 66
   b) CRIEGEE'sche Methode 67

Anhang: Diazomethan und Stickstoffmonoxid 70
1. Umsetzung von CH_2N_2 mit NO 70
2. Untersuchungen des Reaktionsproduktes 25 70
   a) Eigenschaften 70
   b) Analytische und spektroskopische Daten 70
   c) Reaktionen 71
   d) Synthese einer Vergleichsverbindung 71
3. Diskussion 72

Literaturverzeichnis 73

THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung und Problemstellung

Die ionische Reaktionsweise des Diazomethans ist gut untersucht: So greift es bei nichtkatalysierten Umsetzungen den Partner meist nucleophil an. Daneben kennt man Reaktionen, besonders unter Lichteinwirkung, bei denen erst das nach Abspaltung von Stickstoff entstehende Carben weiterreagiert.

Dagegen ist nur wenig über Reaktionen von Diazomethan 1 mit definierten Radikalen bekannt[1], obwohl bereits SCHLENK und BORNHARDT[2] (1912) Diazomethan mit Triphenylmethyl umsetzten. Dem Reaktionsprodukt schrieben die Autoren die Struktur des symmetrischen Hexaphenylpropans zu, die später von MÜLLER, MOOSMAYER und RIEKER bestätigt wurde[3]. Daneben entstehen Triphenyläthylen und 1,1,2-Triphenyläthan als weitere Reaktionsprodukte in relativen Ausbeuten, die von der Konzentration der Ausgangsprodukte abhängen[4]. Diese Befunde lassen (nach DENNEY und NEWMAN[4]) auf das 2,2,2-Triphenyläthyl-Radikal als Zwischenprodukt der Reaktion schließen.

Als weitere Radikale bezogen MÜLLER et al.[3] die Aroxyle in die Untersuchung ein. So reagieren Pentachlorphenoxyl und 2,4,6-Trichlor-3,5-dimethyl-phenoxyl bereits im Dunkeln nach folgendem Schema mit 1:

$$2\ Ar\text{-}O\cdot + CH_2N_2 \longrightarrow (Ar\text{-}O)_2CH_2 + N_2$$

Dagegen erhält man mit sterisch gehinderten Phenoxylen, wie 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 2, 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl und 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl, nicht, wie

ursprünglich vermutet, die analogen Formaldehydacetale. Diese Aroxyle schlagen, offensichtlich infolge räumlicher Abschirmung des Aroxylsauerstoffs, kompliziertere Reaktionswege ein.

Zur weiteren Untersuchung der radikalischen Reaktionsweise des Diazomethans bot sich als sehr einfaches und leicht zugängliche Radikal das Stickstoffmonoxid an+).

Die heftige Reaktion von 1 mit NO liefert eine hellgelbe Verbindung, die sich, meist explosionsartig, bei 70-80° zersetzt. Da die spektroskopischen und analytischen Daten zeigen, daß es sich um ein wenig definiertes Produkt handelt, und da es mehrfach zu starken Explosionen kam, wurde diese Reaktion, die im Anhang (s.S. 70) beschrieben ist, nicht eingehender bearbeitet.

Die Suche nach anderen radikalischen Reaktionspartnern für das Diazomethan führte zu den Aroxylen zurück, da deren Reaktionsfähigkeit mit 1 schon festgestellt worden war[3]. Es wurde das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 2 gewählt, da dieses außer dem Oxylsauerstoff keine weiteren funktionellen Gruppen enthält.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, die Reaktion von 1 mit 2 im Dunkeln zu untersuchen und die Struktur der entstehenden Produkte zu klären.

+) KIRMSE[5] und HORNER[6] bearbeiteten die Reaktionen substituierter Diazomethane mit Stickstoffmonoxid. Mit Diphenyldiazomethan wird das Nitrimin des Benzophenons, $(C_6H_5)_2C{=}N{-}NO_2$, erhalten, während Phenyldiazomethan ein Azinbisoxid, $C_6H_5{-}CH{=}\overset{\downarrow}{N}{-}{-}\overset{\downarrow}{N}{=}CH{-}C_6H_5$ liefert.
O O

I. Umsetzung von Diazomethan (1) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl (2)

Vereinigt man ätherische Lösungen des tiefblauen Aroxyls 2 und überschüssigen Diazomethans (Molverhältnis 1:2) unter Licht- und Luftausschluß, so beobachtet man im Verlauf von etwa 4 Stdn. unter anfänglich starker Stickstoffentwicklung einen Farbwechsel über grün nach gelb. Äquimolare Mengen benötigen zwar eine erheblich längere Reaktionszeit, ergeben jedoch dieselben Reaktionsprodukte. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich durch fraktionierte Kristallisation zwei Verbindungen in reiner Form abtrennen: 6% 3 (Schmp. 149-151°) und 8% 4 (Schmp. 165-167°). Die Rohausbeuten an 3 und 4 betragen insgesamt ca. 30%; die öligen Mutterlaugen enthalten laut Dünnschichtchromatographie weitere Mengen an 3 und 4.

Zur Interpretation der NMR-Spektren von 3 und 4 erwies es sich als notwendig, auch die entsprechenden spezifisch deuterierten Verbindungen herzustellen.

Dideuterodiazomethan 1a wird nach MOORE und PIMENTEL[7] bzw. DE BOER und BACKER[8] erhalten, indem man p-Toluolsulfochlorid mit $CD_3NH_2 \cdot HCl$ und dann mit $NaNO_2$ zum N-Tri-deutero-methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid umsetzt. Dieses wird mit NaOD in D_2O zersetzt und das entstehende 1a zusammen mit Äther überdestilliert. Die Reaktion von 1a mit 2 liefert die deuterierten Verbindungen 3a und 4a.

2,4,6-Tri-tert.-butyl-3,5-dideutero-phenoxyl 2a wird nach der Vorschrift von RIEKER und ZIEMEK[9] dargestellt, indem man Hexa-

deuterobenzol nitriert, die Nitroverbindung mit Sn/HCl reduziert und aus dem Pentadeuteroaminobenzol das Diazoniumsalz herstellt, das zum Phenol verkocht wird. Dieses wird mit Isobutylen tert.-butyliert und zu 2a dehydriert. Durch Umsetzung von 2a mit 1 erhält man 3b; 4b konnte wegen zu geringer Substanzmenge nicht abgetrennt werden.

III. Strukturaufklärung der Verbindung 3

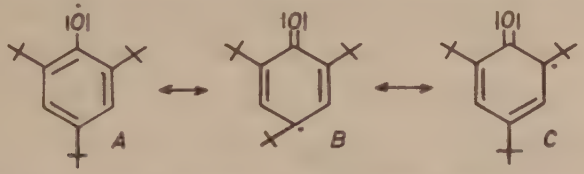
1. Summenformel

Nach den Erfahrungen, die bei der Reaktion von 1 mit Triphenylmethyl[2,3,4] bzw. den halogenierten Aroxylen[3] gemacht wurden, wäre zu erwarten, daß auch 3 aus zwei Molekülen 2 und einem Molekül 1 unter Austritt des Stickstoffs gebildet wird; dem entspräche die Summenformel $C_{37}H_{60}O_2$. Sind jedoch formal zwei Methylengruppen in das Molekül eingetreten, dann lautet die Summenformel $C_{38}H_{62}O_2$. Die Analyse spricht zwar für letztere Formel, kann jedoch nicht mit Sicherheit zwischen beiden Möglichkeiten entscheiden, da die Unterschiede zwischen den berechneten C- und H-Analysenwerten jeweils nur ca. 0,1% betragen und damit innerhalb der Fehlergrenzen der gebräuchlichen Analysenmethoden liegen. Auch die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung (531) läßt beide Formulierungen zu. Erst das Massenspektrum (M^+=550) zeigt, daß die Summenformel $C_{38}H_{62}O_2$ zutrifft.

2. Strukturmöglichkeiten

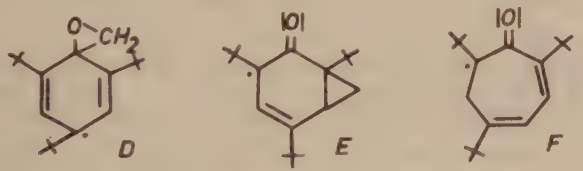
Um zu Strukturformeln für 3 zu kommen, muß man formal zwei Methylengruppen mit zwei Radikalen 2 kombinieren. Wird 2 bei

der Reaktion durch den Angriff des Diazomethans nicht verändert, dann wäre der Ring nach den Mesomerie-Grenzformeln A-C in der

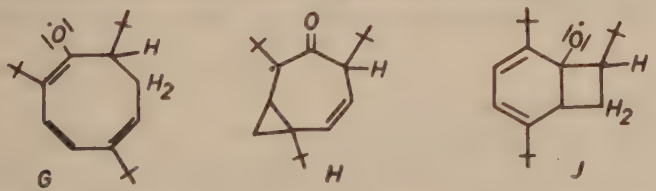


Aroxylform (A) oder in para- bzw. ortho-chinolider Form (B bzw. C) einzubauen.

Die Kombination einer Methylengruppe mit 2 kann unter Anlagerung zu Epoxyden D, zu Cyclopropanderivaten E oder unter Ringerweiterung zu 7-Ringen F bzw. entsprechenden Isomeren erfolgen.



Baut man zwei Methylengruppen in 2 ein, dann erhält man 8-Ringe G oder Bicyclo-[5.1.0]- bzw. -[4.2.0]-Systeme der Art H bzw. J.



Die angegebenen Formeln sind als Beispiele aufzufassen, von denen jedes eine Klasse von Teilstrukturen repräsentiert. Weitere Formulierungen werden durch Isomerisierung erhalten, wobei in E-J die Verknüpfung zum anderen Molekülteil jeweils entweder vom Sauerstoffatom oder von einem C-Atom des Ringes ausgehen kann.

Die Kombinations- sowie die Verknüpfungsmöglichkeiten dieser Teilstrukturen durch acht verschiedene Brückensysteme bzw. direkte Verknüpfung gehen aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1: Strukturmöglichkeiten für 3

1. Ring	2. Ring	Brückensystem
A, B, C	A, B, C	$-O-CH_2-CH_2-O-$, $-O-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$
	D	$-O-CH_2-$, $-CH_2-$
	E, F	$-O-CH_2-O$, $-O-CH_2-$, $-CH_2-$
	G, H, J	-O-O-, -O-, direkte Verknüpfung
D	D, E, F	-O-, direkte Verknüpfung
E, F	E, F	-O-O-, -O-, direkte Verknüpfung

Bei der Konstruktion von Gesamtstrukturen anhand der Tabelle 1 ist darauf zu achten, daß die ausgewählten Ringsysteme nur durch solche Brücken verknüpft werden, mit denen die Summenformel $C_{38}H_{62}O_2$ erhalten bleibt. Berücksichtigt man nur chemisch wahrscheinliche Kombinationen, dann erhält man knapp 5000 Strukturmöglichkeiten für 3.

3. Spektroskopische Daten

a) ESR- und Massenspektrum

Laut ESR beginnt 3 in Benzol bereits bei 50° sowie in der Schmelze unter Rückbildung von 2 zu dissoziieren. Dies bedeutet, daß in 3 ein Aroxylrest in der Form A, B oder C (s.S. 5) vorliegen muß.

Damit in Übereinstimmung steht das Massenspektrum, das neben dem Molekularpeak (M^+=550) weitere Peaks bei m/e=289, 262 und

7 enthält. Der Massenwert 289 läßt sich interpretieren als $^+$-261. m/e=261 entspricht der Masse von 2. Demnach fragmentiert 3 zu 2 und einem zweiten Bruchstück der Masse 289, das aus 2 und zwei Methylengruppen besteht, also eines der Systeme , H oder J (s.S. 5) darstellt.
/e=57 zeigt die Abspaltung von tert.-Butylgruppen an.

b) IR- und UV-Spektrum

m IR-Spektrum von 3 (s.S. 69) liegt eine scharfe Bande bei 673 cm^{-1}, ϵ=507 (in CCl_4, Gitter), die auf eine Carbonylgruppe und/oder ein chinolides System deutet. Bei tert.-butylierten ortho-chinoliden Verbindungen liegt im IR-Spektrum, wenn man von kürzeren nach längeren Wellenlängen geht, die erste Bande oder Schulter im Bereich der Carbonylabsorptionen bei 1680-1690 cm^{-1}, während bei den entsprechenden para-chinoliden Verbindungen Werte von 1660-1670 cm^{-1}, in einzelnen Fällen auch bis 1680 cm^{-1} gefunden werden[10].

ie der Vergleich der Werte zeigt, ist demnach (zusammen mit den Ergebnissen von ESR- und Massenspektrum) in 3 der Strukturteil B (s.S. 5) enthalten.

m UV-Spektrum steht eine deutlich ausgeprägte Schulter bei λ_{max}=237 nm (logϵ=4.04) damit in Übereinstimmung. Das Nebenmaximum bei λ_{max}=282 nm (logϵ=3.79) kommt dann dem zweiten Molekülteil zu, der ein System der Art G (s.S. 5) sein könnte, wie der Vergleich mit dem UV-Spektrum von 1.3.5-Cyclooctatrien (λ_{max}=265 nm, logϵ=3.57) zeigt[11].

c) NMR-Spektren

Das NMR-Spektrum von 3 ist kompliziert, und seine Deutung wird erst in Kombination mit den NMR-Spektren der deuterierten Verbindungen 3a und 3b möglich. (Die Spektren sind in Abb. 1, S. 9 schematisch dargestellt.)

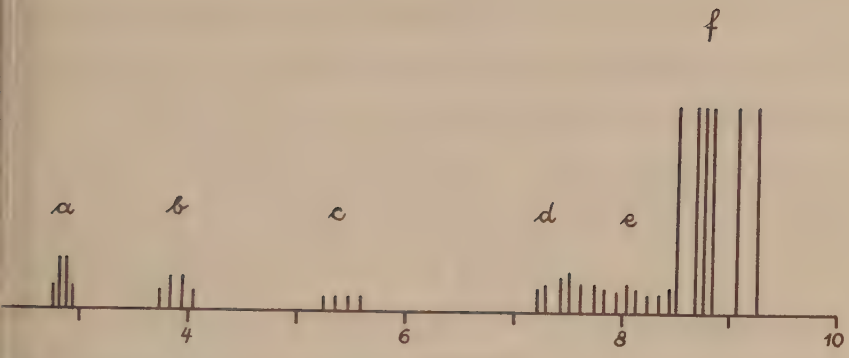
Ein AB-System a um τ=2.79 und 2.86 mit J=2.8 Hz ist zwei Protonen zuzuordnen, die aus dem Aroxyl 2 stammen müssen, da die Signale bei 3a erhalten bleiben und bei 3b verschwinden. Obwohl man für die beiden meta-Protonen eines para-chinoliden Ringes ein Singulett erwarten würde, kann man die Absorption doch diesen zuordnen, wenn sie durch eine sterisch bedingte Unsymmetrie des Moleküls nicht äquivalent sind.

Ein zweites AB-System b um τ=3.60 und 3.78 mit J=7.0 Hz entspricht zwei benachbarten olefinischen Protonen, von denen das eine aus dem Diazomethan und das andere aus dem Aroxyl kommt, da bei den beiden deuterierten Produkten an dieser Stelle jeweils nur ein Singulett auftritt. Die chemische Verschiebung spricht für eine Konjugation mehrerer Doppelbindungen.

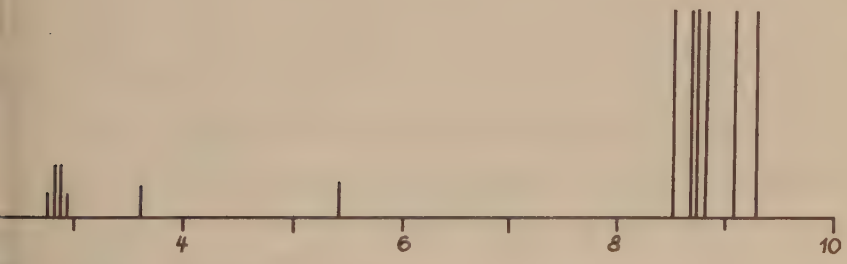
Ein Quadruplett c bei τ=5.39 wird als X-Teil eines ABX-Systems interpretiert. Die Kopplungen sind nicht genau bestimmbar, da der AB-Teil nicht aufgelöst ist; sie betragen etwa $J_{AX}=13\pm1$ Hz und $J_{BX}=5\pm1$ Hz. Die Signale liegen für ein olefinisches Proton bei relativ hohem Feld; sie können jedoch einem solchen Proton zugeordnet werden, wenn es am Ende eines konjugierten Systems sitzt.

Ein Multiplett d und e bei τ=7.2-8.4 gehört zu drei aliphatischen Protonen, die alle aus dem Diazomethan stammen müssen,

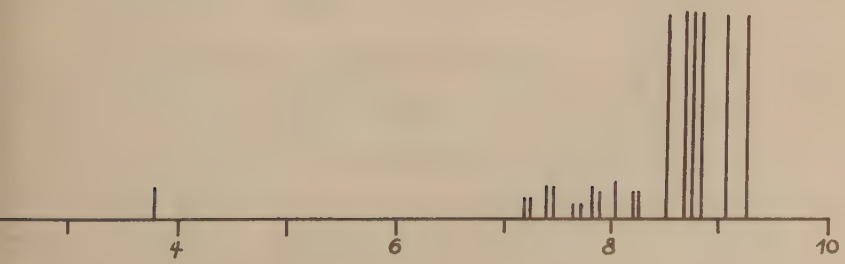
bb. 1



MR-Spektrum von 3 (in $CDCl_3$)



MR-Spektrum von 3a (in $CDCl_3$)



R-Spektrum von 3b (in $CDCl_3$)

da die Signale bei 3a verschwunden und bei 3b erhalten geblieben sind. Es ist als ABC-Spektrum zu interpretieren, in dem der C-Teil d bei tieferem und der AB-Teil e bei höherem Feld liegt. Die Kopplungen betragen 13 und 4 Hz; der größere Wert entspricht einer geminalen, der kleinere einer vicinalen Kopplung.

Für die tert.-Butylgruppen werden sechs Signale f im Bereich τ=8.5-9.2 erhalten. Ist in 3 ein para-chinolides System enthalten, dann sollten mindestens zwei der tert.-Butylgruppen bezüglich des NMR-Spektrums identisch sein. Der Grund für die Nichtäquivalenz kann jedoch wieder in einer Molekülunsymmetrie liegen.

Das NMR-Spektrum zeigt also Signale für insgesamt 5 olefinische und 3 aliphatische Protonen. Zieht man die beiden zu dem para-chinoliden System gehörigen Protonen ab, dann muß der zweite Molekülteil 3 olefinische und 3 aliphatische Protonen enthalten. Diese Forderung wird nur von Bruchstücken des Typs G erfüllt, jedoch nicht von denjenigen des Typs H oder J (s.S. 5), da in diesen zu wenig olefinische Protonen auftreten.

4. Chemische Untersuchungen

Durch katalytische Hydrierung sollte versucht werden, die Anzahl der in 3 enthaltenen C=C-Doppelbindungen zu bestimmen.

Ferner läßt sich 3, wie KOSMAYER[12] zeigte, mit NaJ/Eisessig spalten, wobei 2,4,6-Tri-tert. butyl-phenol, 2H (mit 2H sei das zu dem Aroxyl 2 gehörige Phenol bezeichnet) erhalten wird. Da über andere Reaktionsprodukte jedoch noch keine Klarheit bestand, wurde der Versuch wiederholt und eine weitere Methode zur Spaltung von Äthern hinzugezogen.

a) Hydrierversuche

Bei dem Versuch, 3 in Essigester mit Platin als Katalysator zu hydrieren, wird das Ausgangsprodukt unverändert zurückerhalten. 3 nimmt auch in Anwesenheit von Raney-Nickel in Essigester bei 30° und 75 atü H_2-Druck keinen Wasserstoff auf. Erhöht man die Reaktionstemperatur bei sonst gleichen Bedingungen auf 70°, dann entstehen 6 verschiedene Produkte; deshalb wurde von der Aufarbeitung abgesehen.

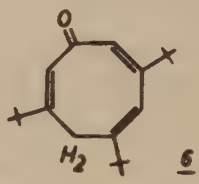
Da sich z.B. auch 1,1-Dineopentyläthylen mit Adams-Katalysatoren nicht hydrieren läßt[13], ist die Reaktionsträgheit von 3 gegenüber katalytisch angeregtem Wasserstoff wahrscheinlich auf die Abschirmung der C=C-Doppelbindungen durch die tert.-Butylgruppen zurückzuführen.

Läßt man auf 3 jedoch bei 60° in Benzol mit Platin als Katalysator längere Zeit Wasserstoff einwirken, dann erhält man in 52 proz. Ausbeute 2H (bezogen auf einen unveränderten Aroxylrest) und eine weitere Substanz 5 (Schmp. 177-180°, Ausbeute 14%). Bei 5 kann es sich nach Massenspektrum und Molekulargewichtsbestimmung jedoch nicht um das erwartete zweite Bruchstück handeln, sondern um dessen Dimeres. Die Struktur von 5 konnte bisher nicht geklärt werden, da das NMR-Spektrum zu wenig aufgelöst ist und zu wenig Substanz vorhanden war.

b) Spaltung mit Na/K-Legierung

Die Einwirkung von Na/K-Legierung auf 3 in Benzol bei 20° lieferte je nach Art der Aufarbeitung unterschiedliche Reaktionsprodukte. Wurde der auftretende Niederschlag mit Methanol behandelt, dann konnte das erwartete 2H nicht ge-

funden werden. Durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 wird die Verbindung 6 (Schmp. 104-105°, Ausbeute 7%) erhalten, deren IR-Spektrum eine Carbonyl-Bande bei 5,9 μ, jedoch keine OH-Bande zeigt. Im NMR-Spektrum sind Signale für 3 verschiedene tert.-Butylgruppen, 2 aliphatische und 3 olefinische Protonen, die alle allylisch koppeln. Demnach könnte es sich bei 6 um 1-Oxo-3,5,7-tri-tert.-butyl-cyclooctatrien-(2,5,7) handeln.



6

Ein weiteres Reaktionsprodukt 7 (Schmp. 83-84,5°, Ausbeute 20%) ergibt im IR-Spektrum eine Carbonyl-Bande bei 6 μ (keine OH-Absorption) und im NMR-Spektrum 3 tert.-Butylgruppen, von denen 2 identisch sind, ein olefinisches und 2 aliphatische Protonen. Die Struktur von 7 ist noch unbekannt.

Dagegen erhält man bei der Aufarbeitung durch mit Wasser gesättigten Äther das erwartete Phenol 2H (Reinausbeute 70%) und daneben ein Gemisch von mehr als 8 verschiedenen Verbindungen, von denen kaum eine als Hauptprodukt anzusprechen ist, sodaß der Versuch, durch präparative Dünnschichtchromatographie ein weiteres Spaltprodukt zu gewinnen, wieder aufgegeben wurde.

c) Spaltung mit NaJ/Eisessig

3 wird durch NaJ/Eisessig bei 95° gespalten. Dabei entstehen fünf Verbindungen, die durch Säulenchromatographie getrennt werden:

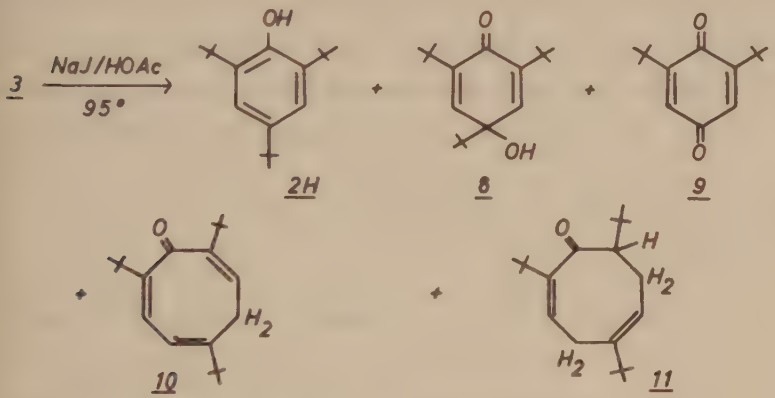
92% 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol, 2H (Schmp. 125-127°, IR-Spektrum)

),3% 4-Hydroxy-1-oxo-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5), 8 (Schmp. 118-122°, IR- und NMR-Spektrum)

ca. 2% 2,6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon, 9 (Dünnschichtchromatographischer Vergleich)

24% 1-Oxo-2,5,8-Tri-tert.-butyl-cyclooctatrien-(2,4,7), 10 (Schmp. 70,5-71°)

10% 1-Oxo-2,5,8-tri-tert.-butyl-cyclooctadien-(2,5), 11 (Schmp. 61-62,5°)



Im IR-Spektrum von 10 liegt eine Carbonyl-Bande bei 5,7 μ. Im Massenspektrum wird M^+=288 gefunden. Das NMR-Spektrum zeigt Signale für 3 verschiedene tert.-Butylgruppen, 3 olefinische und 2 aliphatische Protonen.

Bei 11 tritt im IR-Spektrum die Carbonyl-Absorption bei 5,96 μ auf, während das Massenspektrum M^+=290 ergibt. Im NMR-Spektrum sind Banden für drei verschiedene tert.-Butylgruppen, zwei olefinische und fünf aliphatische Protonen zu finden.

Die für 10 und 11 angegebenen Strukturen ergeben sich aus deren NMR-Spektren.

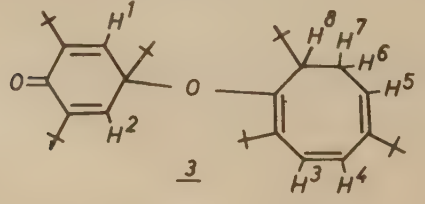
Da bei der Spaltung neben dem Phenol 2H das Chinol 8 und das Chinon 9 entstehen, lag die Vermutung nahe, daß 8 das primäre Spaltprodukt von 3 aus dem Cyclohexadienon-Teil des Moleküls sein könnte; aus 8 würden dann unter den gegebenen Reaktionsbedingungen 2H und 9 entstehen. Diese Auffassung wird durch den Versuch bestätigt. Beim Behandeln von 8 mit NaJ/Eisessig bei 95° entstehen tatsächlich 2H und 9.

Die Spaltreaktionen zeigen, daß die beiden Molekülteile in 3 durch eine Sauerstoffbrücke verknüpft sind; 3 ist also ein Äther. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen stehen mit dem Auftreten des Phenols 2H, des Chinols 9 sowie der 8-Ringe 10 und 11 in Übereinstimmung.

5. Struktur

Nach den Aussagen von ESR- und Massenspektrum sowie der Spaltreaktionen muß in 3 ein Aroxylrest unverändert vorhanden sein. IR- und UV-Spektrum, ferner das Auftreten des Chinols 8 zeigen an, daß dieser in para-chinolider Form eingebaut ist. Dadurch, daß Methoden der Ätherspaltung zum Ziel führen, ergibt sich das Vorliegen einer Sauerstoff-Brücke und aus den bei der Spaltung erhaltenen 8-Ringen 10 und 11 in Verbindung mit den NMR-Spektren von 3, 3a und 3b die Struktur des zweiten Molekülteiles.

Danach handelt es sich bei 3 um 1-[6-Oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadienyl-(3)-oxy]-2,5,8-tri-tert.-butyl-cyclooctatrien-(1,3,5).



3

3a: $H^4=H^6=H^7=H^8=D$

3b: $H^1=H^2=H^3=H^5=D$

IV. Strukturaufklärung der Verbindung 4

1. Summenformel

Für die Summenformel von 4 sowie für den Aussagewert der Analyse gelten dieselben Überlegungen wie bei 3 (s.S. 4). Im Massenspektrum wird als höchster Massenwert 494 gefunden, während man kryoskopisch das Molekulargewicht 546 erhält. Offenbar spaltet 4 im Massenspektrometer direkt eine tert.-Butylgruppe als Isobutylen ab, sodaß man nur M^+-56 beobachtet. 4 hat also ebenfalls die Summenformel $C_{38}H_{62}O_2$. Die Analyse steht damit in Übereinstimmung.

Da die beiden untersuchten Verbindungen 4 und 3 Isomere sind, kommen für 4 dieselben Strukturmöglichkeiten wie für 3 in Betracht; diese sind auf S.4-6 beschrieben.

2. Spektroskopische Daten

a) ESR- und Massenspektrum

Die ESR-spektroskopische Prüfung einer Lösung von 4 in Brombenzol bei verschiedenen Temperaturen bis 170° ergibt ein negatives Ergebnis, d.h. es treten keine Radikale auf.

Im Massenspektrum findet man neben dem oben erwähnten weitere Peaks bei m/e=276, 219 und 57. m/e=276 kann man einem Bruchstück zuschreiben, das durch Kombination des Aroxyls 2 mit einer CH_2-Gruppe entstanden ist, also einem der Systeme D, E oder F (s.S. 5). Diesen käme zwar der Massenwert 275 zu, jedoch findet man gelegentlich m+1-Peaks. Der intensive Peak bei m/e=219 entspricht dann der zweiten Molekülhälfte, die nach

Abspaltung einer tert.-Butylgruppe als Isobutylen und dann des Fragments mit m/e=275 entsteht: m/e=550-56-275=219. m/e=57 ist auf die Abspaltung von tert.-Butylgruppen zurückzuführen.

b) IR- und UV-Spektrum

Im IR-Spektrum liegen Banden bei 1637, 1656 und 1671 cm^{-1}. Diese deuten auf eine Carbonylgruppe und/oder ein chinolides System. Dabei käme nach den auf S. 7 beschriebenen Erfahrungen nur die para-Form in Frage.

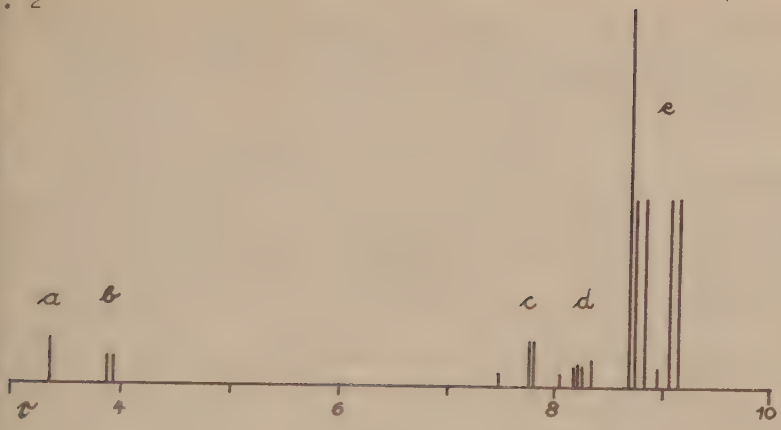
Die Hauptabsorption des UV-Spektrums liegt bei λ_{max}=253 nm mit $\log\varepsilon$=4,19; ein Nebenmaximum wird bei λ=328 nm mit $\log\varepsilon$=1,95 gefunden. Die Bande bei kleinerer Wellenlänge kann man einem para-chinoliden System zuschreiben, die bei höherer Wellenlänge könnte der $n\rightarrow\pi^*$-Absorption einer Carbonylgruppe entsprechen nicht dagegen einem ortho-chinoliden System, da hierfür $\log\varepsilon$ zu klein wäre.

c) NMR-Spektren

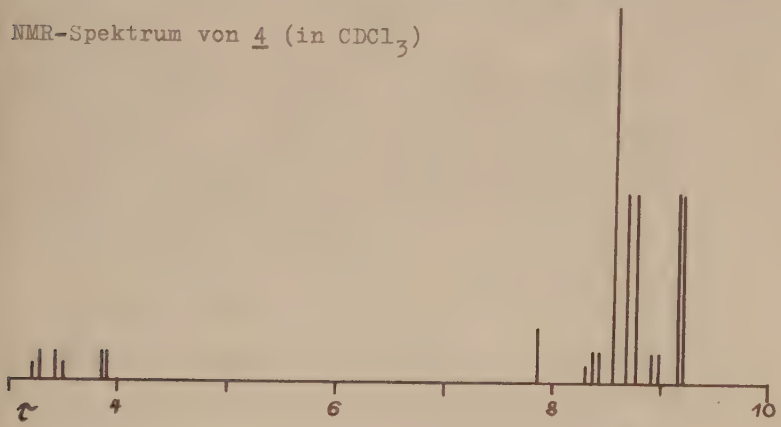
Die Kernresonanzspektren von 4 und 4a sind schematisch in Abb.2 S. 17 dargestellt.

Das Signal a ist bei Verwendung von $CDCl_3$ als Lösungsmittel ein Singulett bei τ=3.35; in C_6D_6 spaltet es sich in ein AB-System um τ=3.28 und 3.47 auf mit J=2.7 Hz. Es entspricht 2 Protonen, die aus dem Aroxyl stammen, da es bei 4a erhalten bleibt. Die Absorption kann man den beiden Protonen in einem para-chinoliden System B (s.S. 5) zuschreiben. In C_6D_6 könnte das Molekül, wenn es zwei Carbonylgruppen enthält, eine Benzol-

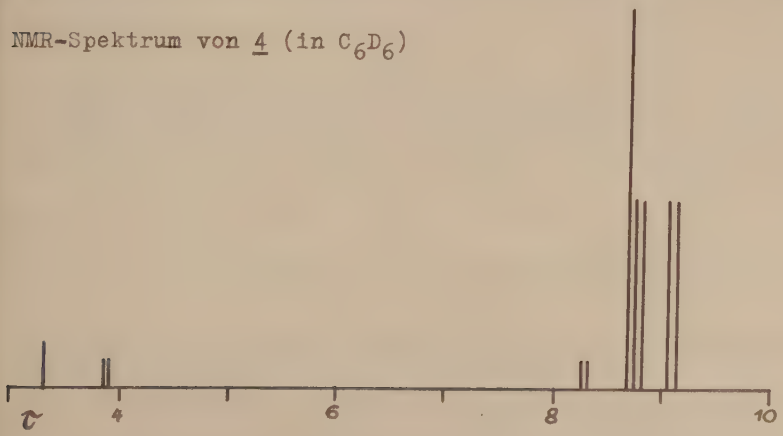
b. 2



NMR-Spektrum von 4 (in $CDCl_3$)



NMR-Spektrum von 4 (in C_6D_6)



NMR-Spektrum von 4a (in $CDCl_3$)

molekel komplexartig anlagern, wodurch die besagten Protonen ungleichwertig würden und ein AB-System statt des Singuletts resultierte.

Das Dublett b bei τ=3.92 mit J=3 Hz entspricht einem olefinischen Proton, das mit einem der drei aliphatischen Protonen allylisch koppelt, die das Multiplett d bei τ=8.1-9.0 verursachen, denn bei 4a geht das Multiplett in ein Dublett bei τ=8.29 über. Dies bedeutet ferner, daß die beiden mit J=3 Hz koppelnden Protonen aus dem Aroxyl und die beiden anderen, aliphatischen aus dem Diazomethan stammen.

Das in $CDCl_3$ auftretende AB-System c um τ=7.66 und 7.89 mit J=15 Hz geht in C_6D_6 in ein Singulett über. Da bei 4a das Signal nicht mehr auftritt, müssen die beiden entsprechenden Protonen aus dem Diazomethan kommen. Die Absorption kann man aufgrund der Kopplungskonstanten (geminale Kopplung) einer Methylengruppe zuschreiben. Die Lösungsmittelabhängigkeit könnte den gleichen Grund wie beim Signal a haben. An den der Methylengruppe benachbarten C-Atomen können keine Protonen sitzen, denn sonst müßte eine weitere Kopplung auftreten.

Die Gruppe e gibt die Signale für sechs tert.-Butylgruppen wieder, von denen zwei bezüglich des NMR-Spektrums identisch sind.

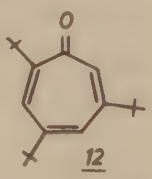
3. Chemische Untersuchungen

Die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen sollen an dieser Stelle nur insoweit erörtert werden, als sie unmittelbar zur Strukturaufklärung von 4 beitragen. Eine ausführliche Beschreibung der Befunde wird in Abschnitt V gegeben.

eder wurden Methoden der Ätherspaltung verwendet, um festzu-
ellen, ob in 4 eine Sauerstoffbrücke vorliegt oder nicht.
i der Einwirkung von HJ-Regierung bzw. HBr-Eisessig wird
jedoch nicht gespalten, sondern reagiert auf andere Weise
einem Phenol, wobei das Molekül im wesentlichen erhalten
bleibt. Dies zeigt, daß in 4 keine Sauerstoffbrücke enthalten
ein kann und demnach beide Sauerstoff-Atome in Carbonylgrup-
n vorliegen müssen. Einen Hinweis darauf gibt schon das IR-
ektrum, da in diesem, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei
im Bereich der Carbonylabsorptionen mehrere Banden auftreten.

rch Oxydation des bei den Spaltversuchen entstandenen Phe-
ls erhält man ein Chinonmethid. Daraus geht hervor, daß die
NMR-Spektrum von 4 angezeigte Methylengruppe als Brücke
ischen den beiden Molekülteilen fungiert und nicht etwa in
nem der beiden Ringsysteme eingebaut sein kann.

e Pyrolyse von 4 liefert neben an-
ren Produkten die Verbindung 12, die
mand ihrer Spektren und der Analyse
s 2,4,6-Tri-tert.-butyl-cyclohepta-
ienon identifiziert wurde. Das Auf-



12

eten dieser Verbindung deutet darauf hin, daß in 4 eines der
rukturelemente E oder F (s.S.5) vorhanden ist. Beim Vorliegen
ner Teilstrutkur des Typs E muß das Bicyclo-[4.1.0]-System
ermisch zum 7-Ring isomerisieren.

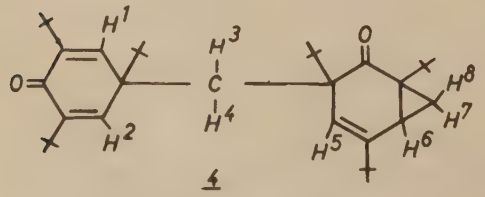
4. Struktur

ch den Befunden von Molekulargewichtsbestimmung, Analyse und
ssenspektrum ist 4 aus zwei Oxoxylresten 2 und zwei Methylen-
ppen aufgebaut.

Die Spaltversuche sowie die Möglichkeit, das dabei erhaltene Phenol zu einem Chinonmethid zu oxydieren, zeigen, daß keine Sauerstoffbrücke vorhanden ist, sondern die beiden Molekülteile durch eine Methylengruppe verknüpft sind, wie auch aus dem NMR-Spektrum von 4 hervorgeht. Damit verbleibt für den einen Molekülteil nur noch ein chinolides System, dessen para-Struktur aus IR- und UV-Spektrum folgt.

Da im NMR-Spektrum nur Signale für insgesamt drei olefinische Protonen auftreten, von denen zwei zu dem chinoliden System gehören, wird für den zweiten Molekülteil ein 7-Ring-System unwahrscheinlich, da bei den meisten dieser Strukturen weniger aliphatische Protonen gefunden würden. Diejenigen Strukturen jedoch, bei denen in dem 7-Ring nur ein olefinisches Proton vorhanden ist, stehen im Widerspruch mit den Aussagen des NMR-Spektrums. Deshalb bleibt für den zweiten Molekülteil nur ein Bicyclo-[4.1.0]-System, und das bei der Pyrolyse gefundene Cycloheptatrienon 12 muß unter thermischer Isomerisierung entstanden sein.

Demnach kommt 4 die angegebene Struktur zu, deren systematische Bezeichnung 4-[6-Oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadienyl-(3)-methyl]-5-oxo-2,4,6-tri-tert.-butyl-bicyclo-[4.1.0]-hepten-(2 lautet.



4

4a: $H^3=H^4=H^7=H^8=D$

7. Umwandlungsprodukte des Cyclohexadienyl-norcarenyl-methans 4

1. Reaktionen von 4

Zur Aufklärung bzw. Sicherung der Struktur von 4 kamen folgende Methoden in Betracht:

Durch katalytische Hydrierung sollte die Anzahl der C=C-Doppelbindungen bestimmt werden, während durch Spaltversuche mit Na/K-Legierung bzw. NaJ/Eisessig die Verknüpfungsart der beiden Ringsysteme festgestellt werden sollte.

Ferner sollte versucht werden, durch den Einfluß von Wärme tert.-Butylgruppen abzuspalten, um zu der unsubstituierten Verbindung oder einfacheren Bruchstücken zu kommen.

a) Hydrierversuche

4 nimmt in Essigester mit Pt als Katalysator bei Normaldruck und 25° keinen Wasserstoff auf. Auch mit 70 atü H_2-Druck und Raney-Nickel als Katalysator in Essigester bei 30° ist keine Hydrierung zu erreichen. Man erhält jeweils das Ausgangsprodukt zurück.

Wie bei 3 dürfte der Grund für die mangelnde Reaktivität von 4 gegenüber Wasserstoff in der Abschirmung der C=C-Doppelbindungen durch die sperrigen tert.-Butylgruppen zu suchen sein.

b) Na/K-Legierung

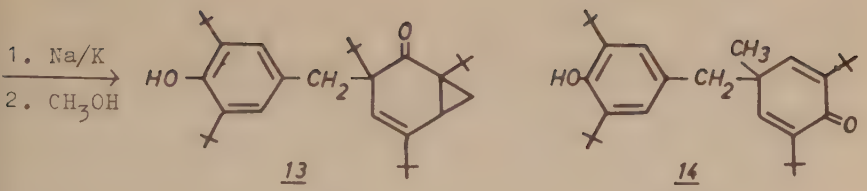
Die Behandlung von 4 mit flüssiger Na/K-Legierung in Benzol bei 5° ergibt einen Niederschlag, dessen Methanolyse die Verbindung 13 vom Schmp. 159-161° liefert (Reinausbeute 45%).

Im IR-Spektrum von 13 (s.S. 69) liegt eine Bande bei 3670 cm^{-1}, die man einer sterisch gehinderten OH-Gruppe zuordnen kann. Die drei im IR-Spektrum von 4 auftretenden Banden im Bereich von 1637-1671 cm^{-1} sind durch eine einzige Absorption bei 1668 cm^{-1} ersetzt, die einer Carbonyl-Gruppe entspricht. Diese Veränderungen des IR-Spektrums lassen sich so deuten, daß das parachinolide System von 4 in ein phenolisches übergegangen ist.

Dafür spricht auch das UV-Spektrum, dessen Hauptabsorption bei λ_{max}=222 nm ($\log\varepsilon$ =4.1) auf ein alkyl-substituiertes phenolisches System zurückgeführt werden kann. Diesem entspricht auch die Schulter bei λ_{max}=275 nm ($\log\varepsilon$ =3.55), wie aus dem Vergleich mit der entsprechenden Bande im UV-Spektrum des 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenols (λ_{max}=276 nm, $\log\varepsilon$ =3.36) hervorgeht.

Das NMR-Spektrum zeigt bei τ=3.16 ein Singulett für zwei olefinische Protonen, bei τ=5.04 ein weiteres Singulett für ein phenolisches Proton und bei τ=7.2 ein AB-System, das man zwei Protonen einer Methylengruppe zuordnen kann. Ferner werden durch vier Singuletts im Bereich τ=8.6-9.3, eines davon mit doppelter Intensität, fünf tert.-Butylgruppen angezeigt, von denen zwei bezüglich des NMR-Spektrums identisch sind. Nach diesen Signalen ist das 4-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-benzyl-System enthalten. Ein Dublett bei τ=3.82 mit J=2.8 Hz und ein Multiplett im Bereich τ=8.1-9.0 entsprechen dann den Protonen des unverändert gebliebenen Norcarenyl-Teils des Moleküls.

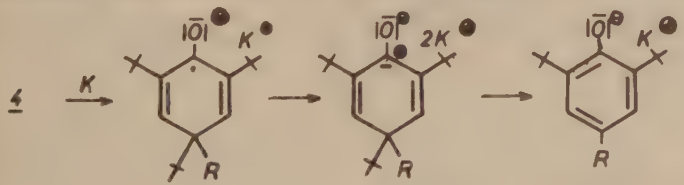
Demnach entsteht 13 aus 4 durch Abspaltung einer tert.-Butylgruppe unter Aromatisierung des chinoliden Ringes. 13 hat dann die Summenformel $C_{34}H_{54}O_2$, womit die Analyse übereinstimmt.



13 14

m Massenspektrum von 13 werden neben dem Molekularpeak (M^+=494) weitere Peaks bei m/e=276, 219 und 57 gefunden, wobei /e=219 die höchste Intensität besitzt. In dem von MAGNUSSON[14] argestellten Phenol 14 tritt als intensivster Peak ebenfalls /e=219 auf. Daraus ist zu schließen, daß beide Stoffe im Mas- enspektrometer unter Bildung des 4-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl- ations (m/e=219) zerfallen und damit ähnliche Strukturen esitzen. Wie im Massenspektrum von 4 ist m/e=276 (als m+1-Peak) uf den Norcarenyl-Teil des Moleküls und m/e =57 auf die Ab- paltung von tert.-Butylgruppen zurückzuführen.

as Entstehen des Phenols 13 kann so gedeutet werden, daß 4 nter Aufnahme eines Elektrons vom Alkalimetall zunächst ein etyl bildet, aus dem durch Disproportionierung ein Dianion[15] nd wieder 4 entstehen können. Durch anionische Ablösung einer ert.-Butylgruppe könnte das Phenolat auftreten, bei dessen ethanolyse schließlich das Phenol erhalten wird.



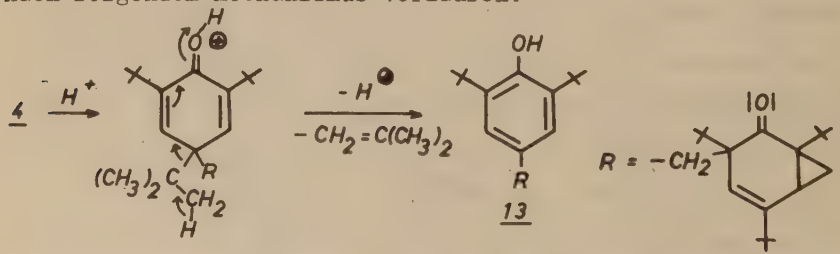
Die Annahme des Ketyls stützt sich auf ESR-spektroskopische Untersuchungen, die im nächsten Kapitel beschrieben werden und auf die bei der Reaktion auftretende Färbung (gelbgrün, später hellbraun).

c) Säuren

Mit NaJ/Eisessig bei 95° erhält man aus 4 ebenfalls das Phenol 13 (Ausbeute 95%). Da bei der Reaktion nur sehr wenig J_2 entsteht, lag die Vermutung nahe, daß die Bildung des Phenols auch ohne Zusatz von NaJ erfolgen könnte, was durch den Versuch bestätigt wird.

Auch die Einwirkung von Trifluoressigsäure auf 4 bei -5° ergibt das Phenol 13, das hier durch präparative Dünnschichtchromatographie aus einem Gemisch von insgesamt 10 Reaktionsprodukten isoliert werden muß. Vermutlich sind die anderen Verbindungen unterschiedlich entalkylierte Produkte.

Die Bildung des Phenols unter der Einwirkung von Säuren dürfte nach folgendem Mechanismus verlaufen:



Wahrscheinlich wird zuerst, wie bei der Dienon-Phenol-Umlagerung der Carbonyl-Sauerstoff protoniert. Die Stabilisierung des gebildeten Kations erfolgt durch Fragmentierung, d.h. es wird die tert.-Butylgruppe unter Aromatisierung abgespalten.

d) Pyrolyse

ie Vorversuche zeigten, ist 4 bis etwa 140° stabil. Bei 150° eginnt die Zersetzung unter Gasentwicklung, wobei eine gelbe chmelze erhalten wird, die sich aus drei Verbindungen zusamensetzt, während sich bei 170° acht Verbindungen bilden. Desalb wurde die Pyrolyse bei 150° durchgeführt.

as entstehende Gas wird aufgefangen und gaschromatographisch ls Isobutylen identifiziert. Gibt man zum Pyrolysat wenig Peroläther, dann kristallisiert bald eine farblose Verbindung us, die nach ihrem Schmp. (159-161°), den spektroskopischen aten sowie der Analyse mit dem Phenol 13 identisch ist (Ausbeute 26%).

ie beiden anderen bei der Pyrolyse entstehenden Verbindungen erden durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt. ie eine, 15, wird als farbloses, zähflüssiges Öl erhalten und ristallisiert erst nach längeren Bemühungen unter Gelbfärbung Schmp. 105-145°, Ausbeute 15%); wahrscheinlich wird 15 durch uftsauerstoff zum Teil oxydiert, sodaß nur ein unreines Produkt untersucht werden konnte.

n Massenspektrum von 15 wird als höchster Massenwert m/e=436 efunden; dieser ist um 114 (=2x57) kleiner als die Masse der usgangsverbindung 4. Daher kann man annehmen, daß 15 aus 4 urch Abspaltung zweier tert.-Butylgruppen entsteht.

n IR-Spektrum von 15 tritt eine Absorption bei 3,4 μ auf, ie man C-H-Schwingungen (tert. Butylgruppen) zuordnen kann; aneben wird eine Doppelbande bei 6,01 und 6,09 μ erhalten, ie auf eine Carbonylgruppe und/oder ein chinolides System

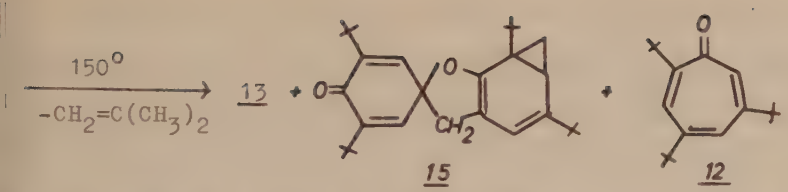
hinweist. Eine OH-Bande wird nicht gefunden. Die Intensität der chinoliden Banden ist nur etwa halb so groß wie die der tert.-Butylbande. Dagegen waren die Intensitäten der entsprechenden Absorptionen im IR-Spektrum von 4 etwa gleich groß gewesen. Dies deutet darauf hin, daß eines der Carbonyl-Sauerstoffatome von 4 eine andere Bindungsart, vielleicht als Äther, eingegangen sein muß.

Das NMR-Spektrum zeigt Signale für drei olefinische Protonen und weitere Absorptionen für aliphatische Protonen und für tert.-Butylgruppen. Für eine Interpretation ist es zu wenig aufgelöst. Anhand der angeführten Daten könnte für 15 die unten angegebene Struktur in Betracht kommen.

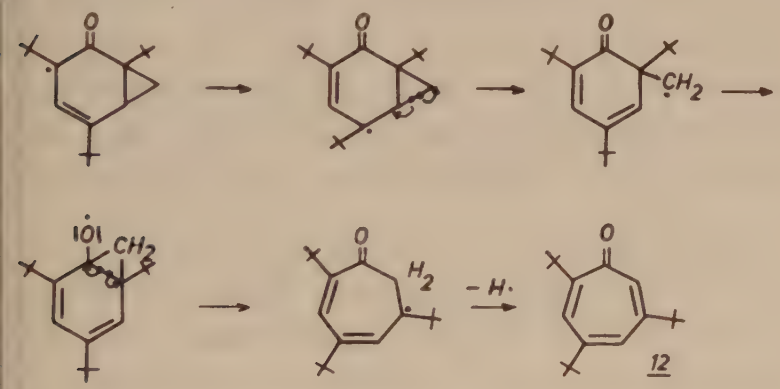
Das zweite durch präparative Dünnschichtchromatographie erhaltene Pyrolyseprodukt 12 ist eine farblose Verbindung vom Schmp. 86-87° (Ausbeute 4%).

Im IR-Spektrum von 12 treten Carbonyl-Banden bei 6.13 und 6.24 μ auf. Das Spektrum hat sehr große Ähnlichkeit mit demjenigen des 2,7-Di-tert.-butyl-cycloheptatrienons[17]. Auch die UV-Spektren beider Verbindungen zeigen etwa den gleichen Verlauf (12: λ_{max}=234 nm ($\log \varepsilon$ =4.44), 310 nm (3.87); 2,7-Di-tert.-butyl-cycloheptatrienon: 237 nm (4.15), 286 nm (3.83)).

Im NMR-Spektrum erhält man Signale für drei verschiedene olefinische Protonen, die alle allylisch koppeln und Absorptionen für drei verschiedene tert.-Butylgruppen. Demnach handelt es sich bei 12 um 2,4,6-Tri-tert.-butyl-cycloheptatrienon der Summenformel $C_{19}H_{30}O$. Das Massenspektrum (M^+=274) und die Analyse stimmen damit überein.



s Entstehen des Tropons 12 könnte man so erklären, daß 4
ter Bildung des Norcarenyl-Radikals gespalten wird. Dieses
rde nach folgendem Schema in mehreren Schritten umlagern und
ch Abspaltung eines H-Atoms 12 ergeben.



2. Reaktionen des Phenols 13

a) Hydrierversuch

13 ist neben dem aromatischen System noch eine (=C-Doppel-
nung im Norcarenon-Teil des Moleküls vorhanden. Mit Palla-
um auf Aktivkohle als Katalysator sollte versucht werden,
ese selektiv zu hydrieren (in Eisessig). Es wurde jedoch
in asserstoff aufgenommen, und die Ausgangsverbindung wurde
rückerhalten. Auch hier dürfte die Ursache für das Mißlingen
s Versuchs in sterischen Gründen liegen.

b) Pyrolyse

Beim Erhitzen beginnt 13 bei 170° zu reagieren, wobei zunächst nur eine Verbindung entsteht, die den gleichen R_f-Wert (Dünnschichtchromatographie) wie 15 hat. Erst nach einiger Zeit setzt die Bildung eines weiteren Produktes ein, das nach Dünnschichtchromatographie mit 12 identisch sein könnte. Daneben entstehen noch zwei weitere Verbindungen in geringer Menge. Die Pyrolyse von 13 verläuft wesentlich langsamer (10 Stdn.) als die von 4 (1 Stde.).

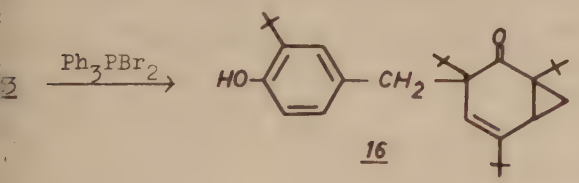
Aus dem Pyrolysat werden durch präparative Dünnschichtchromatographie die beiden Hauptprodukte isoliert. Diese sind nach ihren Massenspektren mit den Verbindungen 12 und 15 identisch.

Das Versuchsergebnis kann man folgendermaßen interpretieren: 12 und 15 können zwar durch Pyrolyse auch aus 13 erhalten werden, sind jedoch bei der thermischen Fragmentierung von 4 nicht etwa als Sekundärprodukte von 13 anzusprechen, sondern müssen mindestens zum überwiegenden Teil direkt aus 4 entstehen, da die Reaktionszeit bei der Pyrolyse von 13 etwa 10 mal länger ist, als bei der von 4 und da die Reaktion erst bei um 20° höherer Temperatur erfolgt. Dies schließt aber nicht aus, daß 12, 13 und 15 Folgeprodukte des gleichen Primärradikals von 4 sein können.

c) Abbau mit Ph_3PBr_2

Aus 13 kann nach dem Verfahren von LEE[18] eine weitere tert.-Butylgruppe abgespalten werden. Behandelt man 13 dazu mit Ph_3PBr_2 bei 200°, dann erhält man die Verbindung 16 vom Schmp. 162,5-163° (Mischschmelzpunkt 13/16: 141-157°).

m IR-Spektrum von 16 sind die Banden für die OH- und die Carbonyl-Gruppe relativ zu 13 nach längeren Wellen verschoben (2.94 bzw. 6.11 μ). Wahrscheinlich wird nach Abspaltung der ert.-Butylgruppe die Ausbildung von Wasserstoffbrücken möglich, die Bandenverschiebungen in diesem Sinne bewirken. Der ntensivste Peak des Massenspektrums (m/e=163 entspricht dem -Hydroxy-3-tert.-butyl-benzyl-kation. (Der Molekularpeak wird icht erhalten). Das UV-Spektrum von 16 stimmt mit demjenigen on 13praktisch überein: λ_{max}=228 nm (log ε =4.12), Schulter ei 280 nm (3.41). Auch das NMR-Spektrum zeigt, daß eine der ert.-Butylgruppen im Phenolteil von 13 abgespalten wurde. amit ergibt sich für 16 die Summenformel $C_{30}H_{46}O_2$, mit der die nalyse übereinstimmt.



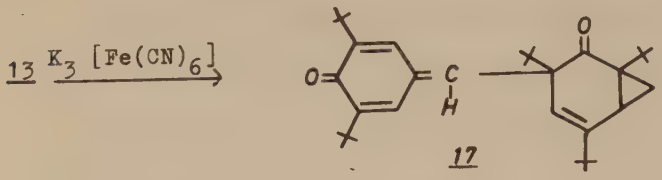
16

d) Dehydrierung

ie Dehydrierung von 13 mit alkalischer $K_3Fe(CN)_6$-Lösung liert das Chinonmethid 17 (Schmp. 199-201°).

assenspektrum (M^+=492) und Analyse stimmen mit der für 17 eforderten Summenformel $C_{34}H_{52}O_2$ überein. Im IR-Spektrum iegen die Carbonylabsorptionen bei 5.98, 6.18 und 6.32 μ. n UV-Spektrum treten Maxima auf bei λ_{max}=306 nm (log ε =4.46) nd 226 nm (4.01). Im NMR-Spektrum ist das AB-System der ethylengruppe (von Verb. 13) verschwunden und durch ein Signal im olefinischen Bereich bei τ=3.7 ersetzt. Das Methin-

Proton koppelt mit dem "Tieffeld"- Proton des Chinonringes; dies ist für Chinonmethide charakteristisch[19].



17

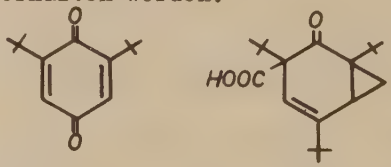
3. Reaktionen des Chinonmethids 17

a) Hydrierung

Durch Hydrierung von 17 bei Normaldruck in Essigester mit Platin als Katalysator wird das Phenol 13 zurückerhalten (Ausbeute 61%). Die Reaktion verläuft sehr langsam. Dies dürfte auf den sterischen Effekt der tert.-Butylgruppen zurückzuführen sein.

b) Oxydationsversuche

Durch geeignete Oxydationsmethoden sollte sich das Chinonmethid 17 so spalten lassen, daß dabei das Chinon 9 und die Carbonsäure 18 erhalten werden.



9 18

9 wäre als bekannte und leicht zugängliche Substanz einfach zu identifizieren. 18 könnte eventuell durch Decarboxylierung und Abspaltung der tert.-Butylgruppen schließlich in das Norcarenon-Grundsystem übergeführt werden. Im Hinblick auf diese Möglichkeiten wurden die im folgenden beschriebenen Oxydationsversuche unternommen.

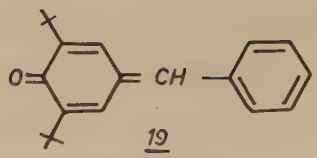
eim Behandeln mit aktivem Mangandioxid in Eisessig bei 95° leibt 17 zum größten Teil unverändert. Erst beim längeren rhitzen am Rückfluß tritt Reaktion ein unter Bildung von 1 Verbindungen, unter denen sich das erwartete Chinon 9 je- och nicht befindet. Offenbar verläuft die Reaktion uneinheit- ich; deshalb wurde versucht, 17 mit anderen Reagentien in em gewünschten Sinne zu oxydieren.

ach Vorversuchen mit verschiedenen Oxydationsmitteln schien ie Anwendung von $KMnO_4$ in Aceton am besten geeignet. 17 rea- iert dabei erst in der Siedehitze, wobei jedoch 14 Verbin- ungen entstehen, wie sich erst beim Hauptversuch ergab. Wie- er ist das Chinon 9 nicht darunter. Aus dem Reaktionsgemisch onnte eine geringe Menge einer farblosen Verbindung vom chmp. 201-203° abgetrennt werden, deren IR-Spektrum auf eine arboxylgruppe sowie auf eine Carbonylgruppe oder eine C=C- oppelbindung schließen läßt. Im Massenspektrum wird als öchster Massenwert m/e=264 gefunden. (Andere spektroskopische owie analytische Daten konnten aus Substanzmangel nicht er- alten werden.) Für 18 müßte sich als Molekularpeak M^+=320 er- eben und nach Abspaltung einer tert.-Butylgruppe m/e=264. ach IR- und Massenspektrum könnte der isolierten Verbindung lso die Struktur 18 zukommen.

c) Ozonisierungsversuche

ei den im vorangegangenen Abschnitt behandelten Oxydations- ersuche waren aus 17 eine Vielzahl von Reaktionsprodukten ntstanden. Es wäre denkbar, daß durch Einwirkung von Ozon uf 17 eine einheitliche Reaktion erreicht werden kann. Dies

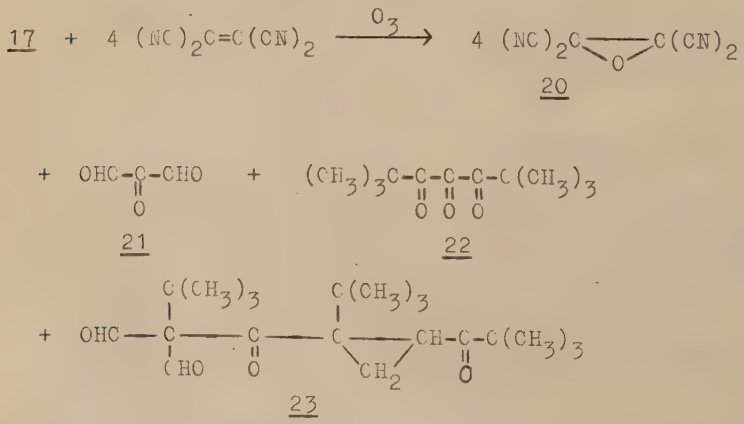
sollte geprüft und außerdem das Verhalten von Chinonmethiden gegenüber Ozon anhand der einfacher gebauten Vergleichssubstanz 19 untersucht werden.



19

Es wurden zwei verschiedene Ozonisierungsverfahren verwendet, die als "Endpunktsmethode" bzw. "CRIEGEE'sches Verfahren" bezeichnet seien (s.exp.Teil). Bei letzterem bewirkt die Anwesenheit von Tetracyanäthylen, daß nur einheitliche Produkte, also z.B. keine polymeren Ozonide, entstehen und aus jeder C=C-Doppelbindung zwei Carbonylgruppen resultieren[20]. CRIEGEE konnte auf diesem Wege aus Tetramethyläthylen praktisch quantitativ Aceton gewinnen.

Sollte man bei der Ozonolyse von 17 als Reaktionsprodukt 9 und 18 erwarten, dann dürfen deren C=C-Doppelbindungen, zumindest bei tiefen Temperaturen, von O_3 nicht angegriffen werden. Ist dies jedoch der Fall, dann müßte die Reaktion (bei Anwendung des "CRIEGEE'schen Verfahrens") nach folgendem Schema verlaufen:



erner würden bei der Ozonolyse des Chinons 9 die Verbindungen
1 und 22 entstehen, während das Vergleichschinonmethid 19
eben 21 und 22 Benzaldehyd liefern müßte.

unächst seien die bei Anwendung der "Endpunktsmethode" er-
altenen Ergebnisse beschrieben. (Sämtliche Versuche wurden
ei -78° durchgeführt.) Das Chinon 9 ist gegen Ozon nicht
tabil sondern reagiert unter Bildung von vier Verbindungen.
eshalb kann man es auch nicht als Reaktionsprodukt bei der
zonolyse der Chinonmethide 17 und 19 erwarten. Tatsächlich
ird das Chinon 9 dabei nicht gefunden; vielmehr entstehen
us 17 bzw. 19 eine Vielzahl von Verbindungen, sodaß die Unter-
uchungen anhand dieser Methode nach einigen orientierenden
orversuchen abgebrochen wurden.

uch mit dem "CRIEGEE'schen Verfahren" verläuft die Ozonolyse
bei -78°) nicht in dem ursprünglich gewünschten Sinne, son-
ern wahrscheinlich nach dem S. 32 angegebenen Schema, wie die
ünnschichtchromatographische Untersuchung der aus 17, 9 und
9 entstehenden Reaktionsprodukte ergibt. Dabei zeigt sich
uch, daß bei 17 und 19 noch Nebenprodukte auftreten.

ur Trennung der Reaktionsgemische sollte der mit Wasserdampf
lüchtige Mesoxaldialdehyd 21 durch Wasserdampfdestillation
bgetrennt werden. Dabei entsteht jedoch aus dem nach der
zonisierung vorliegenden Tetracyanäthylenepoxyd 20 Blausäure,
ie wahrscheinlich mit den Carbonylverbindungen unter Bildung
on Cyanhydrinen reagiert. Deshalb konnte bei der Prüfung des
estillats mit $AgNO_3$ bzw. Fehling'scher Lösung die stark redu-
ierende Wirkung des Mesoxaldialdehyds nicht festgestellt

werden; vielmehr fiel ein Niederschlag von AgCN aus, und die Fehling'sche Lösung wurde (unter Bildung des farblosen $Cu(CN)_4^{3-}$-Ions) entfärbt.

Die Behandlung des Destillats mit p-Nitrophenylhydrazin ergab zwar einen tiefroten, lackartigen Körper, der jedoch nach seinem Schmp. nicht mit dem erwarteten Tris-p-nitrophenylhydrazon des Mesoxaldialdehyds identisch sein konnte. Dies dürfte ebenfalls auf die Cyanhydrinbildung zurückzuführen sein.

In Anbetracht der geschilderten Befunde schien es nicht ratsam, dieser Reaktion weiter nachzugehen.

Zusammenfassend läßt sich über die Ozonisierungsversuche sagen, daß damit eine einfache Spaltung des Chinonmethids 17 nicht zu erreichen ist, sondern mehrere Reaktionsprodukte z.T. komplizierterer Natur auftreten, deren Aufarbeitung Schwierigkeiten bereitet. Aus diesen Gründen ist die Ozonisierung wenig geeignet, um die Struktur des Chinonmethids 17 zu beweisen.

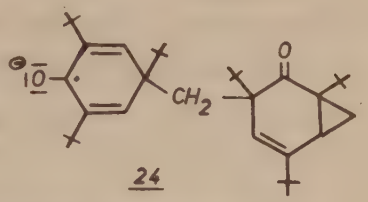
VI. ESR-spektroskopische Untersuchungen

1. Ketyle

a) Cyclohexadienyl-norcarenyl-methan 4 bzw. 4a

Beim Behandeln von 4 bzw. 4a mit Na/K-Legierung in Benzol erhält man gelbgrüne Lösungen, deren ESR-Spektren ein Dublett von Tripletts (Intensitätsverhältnis 1:2:1:1:2:1; Kopplungsparameter 11.2, 2.7 Gauß) bzw. ein Dublett (1:1; 11.2 Gauß) zeigen.

Das Dublett von Tripletts könnte man auf die Bildung eines Ketyls 24 zurückführen. Dabei wäre die Triplettaufspaltung den beiden meta-Protonen des chinoliden Ringes und die große Dublettaufspaltung einem der beiden Protonen der Methylengruppe zuzuschreiben, während das andere aus sterischen Gründen so angeordnet sein müßte, daß es nicht koppeln kann.



24

Aufgrund des Spektrums der deuterierten Verbindung kann diese Deutung jedoch nicht zutreffen; eine andere Interpretation der beobachteten Befunde kann noch nicht gegeben werden. Deshalb ist auch die für das Ketyl angegebene Struktur 24 fraglich.

b) Chinonmethid 17

Bei der Einwirkung von Na auf 17 in Dimethoxyäthan erhält man eine tiefgelborange Lösung, deren ESR-Spektrum ein Dublett von Tripletts enthält (1:2:1:1:2:1; 13.2, 3.8 Gauß). Demnach bildet 17 ein Anion-Radikal, in dem die Dublettaufspaltung vom Methinproton und die Triplettaufspaltung von den beiden meta-Protonen des Cyclohexadienon-Systems verursacht wird.

2. Aroxyle

a) Phenol 13

Dehydriert man 13 mit PbO_2 in Benzol, so erhält man eine blaue Radikallösung, deren ESR-Spektrum sehr stark temperaturabhängig ist. Bei 25° wird ein Dublett von Tripletts gefunden (1:2:1:1:2:1; 13.0, 1.62 Gauß). Die Triplettstruktur kann auf die beiden meta-Protonen des Aroxylringes zurückgeführt werden,

während die Dublettaufspaltung durch Hyperkonjugation des Elektrons aus der p-Stellung mit dem einen Proton der Methylengruppe hervorgerufen werden dürfte. Das Fehlen einer Kopplung mit dem anderen Methylenproton könnte dadurch erklärt werden, daß die freie Rotation um die Bindung zwischen p-C-Atom des aromatischen Ringes und dem C-Atom der Methylengruppe durch den sterischen Einfluß der tert.-Butylgruppen behindert ist. Wenn dadurch ein Proton in der Knotenebene des Elektrons liegt und das andere ungefähr senkrecht dazu, dann würde das in der Knotenebene liegende Proton nicht koppeln, das andere dagegen stark.

Bei höherer Temperatur sollten die beiden Protonen wegen des Übergangs zur freien Rotation äquivalent werden, und es müßte ein Triplett von Tripletts resultieren. Erhitzt man auf 60°, dann ergibt sich eine Vielzahl von Linien, die eine Dublett-Grobstruktur haben und deren Abstand innerhalb einer Gruppe o,24 Gauß beträgt. Bei 140° tritt ein Triplett von Tripletts auf (1:2:1:2:4:2:1:2:1; 5.8, 1.7 Gauß), das jedoch beim Abkühlen auf 25° erhalten bleibt. Beide Temperatureffekte sind irreversibel, d.h. das aus 13 entstandene Radikal ist thermisch instabil und vor dem Übergang zur freien Rotation reagiert es zu einem Sekundär- bzw. Tertiärradikal.

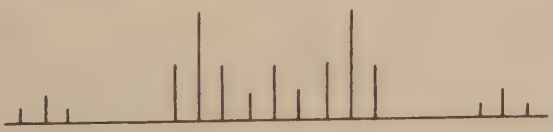
Beim Abkühlen der Primärradikallösung tritt bei -75° ziemlich spontan ein anderes Spektrum auf, das zehn Komponenten hat (1:2:1:2:1:1:2:1:2:1; 8.9, 2.8, 1.6 Gauß). Da die Erscheinung reversibel ist, muß es sich dabei um einen reinen Temperatureffekt handeln, bei dem das Molekül chemisch nicht verändert wird. Eine weitergehende Deutung dieser Beobachtung kann nicht gegeben werden.

Die aus CD_2N_2 und 2 erhaltene Verbindung 4a wurde mit Eisessig zum Phenol 13a umgesetzt und dieses ebenfalls mit PbO_2 in Benzol dehydriert. Das ESR-Spektrum zeigt ein Triplett von Tripletts (1:2:1:1:2:1:1:2:1; 2.85, 1.0 Gauß). Es tritt also die erwartete Anzahl von Linien auf, jedoch stimmen die gefundenen Kopplungsparameter nicht ganz mit den von der Theorie geforderten (2.0, 1.62 Gauß) überein.

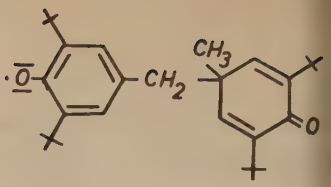
b) Vergleichsphenol 14

Das ESR-Spektrum des mit Ag_2O in Benzol dehydrierten Phenols enthält das erwartete Triplett von Tripletts (1:2:1:2:4:2:1:2:1; 1.6, 1.7 Gauß). Demnach ist bei 14 die freie Rotation um die Bindung zwischen p-C-Atom des aromatischen Ringes und dem C-Atom der Methylengruppe nicht mehr behindert. Dies wird beim Vergleich der Strukturen von 13 und 14 (s.S. 23) verständlich, da diejenige tert.-Butylgruppe in 13, die für die Behinderung der Rotation verantwortlich sein dürfte, in 14 durch die wesentlich kleinere Methylgruppe ersetzt ist.

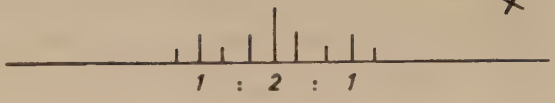
Nachdem zu der Radikallösung PbO_2 gegeben wurde, um die Intensität der Signale zu erhöhen, trat ein anderes Spektrum auf. Dieses besteht aus fünf Tripletts, wobei das Intensitätsverhältnis innerhalb jeden Tripletts 1:2:1 ist:



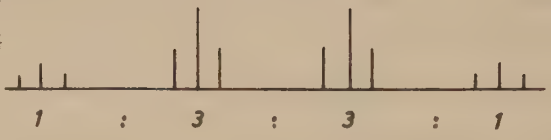
Aus den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Tripletts zueinander ergibt sich, daß das Spektrum durch Überlagerung der Signale des aus 14 zuerst entstandenen Radikals mit denjenigen des 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxyls zustandekommt.

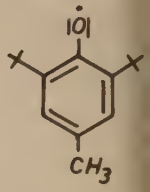


a_1=5.6 G
a_2=1.7 G



a_1=11.2 G
a_2= 1.7 G



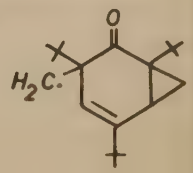


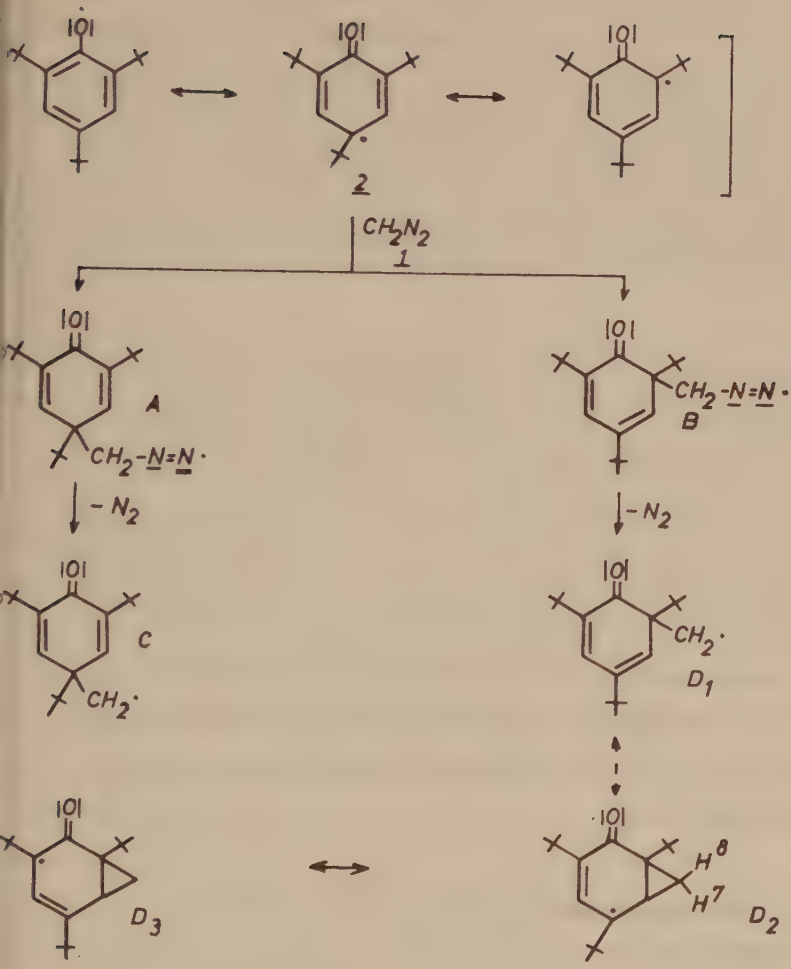
VII. Zum Mechanismus der Reaktion von 1 mit 2

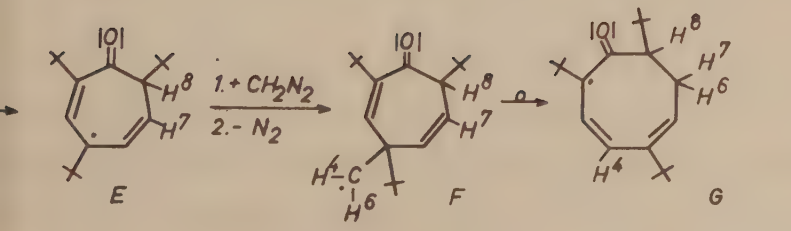
Für die Bildung der Verbindungen 3 und 4 steht ein radikalischer Mechanismus zur Diskussion, ähnlich wie er für die Reaktion von Triphenylmethyl mit Diazomethan formuliert wird[4].

Dabei wäre der erste Schritt die Vereinigung von 2 mit 1 zu den Radikalen A bzw. B. Durch Ablösung des Stickstoffs entstehen die Methylradikale C bzw. D_1. Zwischen D_1 und D_2 bzw. D_3 kann man eine Homoallyl-Cyclopropyl-Mesomerie annehmen. Die Kombination von C mit D_3 liefert 4[+].

+) Natürlich gibt es noch weitere Kombinationsmöglichkeiten intermediärer Radikale zu 4; so könnte 2 auch mit einem aus D_3 durch Aufnahme von 1 und Abgabe von N_2 entstandenen Radikal koppeln.




2
CH2N2
1
A
CH2-N=N·
B
CH2-N=N·
- N2
- N2
C
CH2·
D1
CH2·
D3
D2
H8
H7


E
1.+ CH2N2
2.- N2
F
G
H8
H7
H6
H4

G + 2 → 3

C + D3 → 4

D_2 kann unter 1⟶2-H-Wanderung zu E umlagern; dessen erneute Reaktion mit Diazomethan führt nach Abspaltung von Stickstoff zu F und nach Umlagerung unter 1⟶4-H-Verschiebung zum Radikal G, das aus der Oxylradikalstruktur mit 2 die Verbindung 3 ergibt. Diese Vorstellungen werden dadurch gestützt, daß in 3 ein stabiler Cyclopropanring auftritt, und daß sie ferner die Verteilung der Deuteriumatome in 3a bzw. 3b befriedigend erklären.

Daneben ist denkbar, daß 2 dem Diazomethan erst ein Elektron unter Bildung des Phenolat-Anions und des Radikalkations $\cdot CH_2N_2^{\oplus}$ entreißt. Letzteres wäre in der Lage, mit 2 den Radikalen A und B entsprechende Kationen zu bilden, die auf analogem Wege, jedoch ionisch weiterreagieren könnten. Eine Entscheidung zwischen beiden Mechanismen ist bisher nicht möglich.

Schließlich besteht auch die Möglichkeit eines primären Zerfalls des Diazomethans unter Bildung eines freien Carbens, die jedoch unter den gewählten Versuchsbedingungen wenig wahrscheinlich ist.

VIII. Zur Reaktion freier Radikale mit Diazomethan. Zusammenfassende Diskussion der Versuchsergebnisse

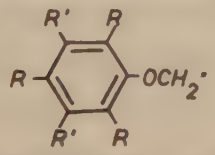
Bei der Reaktion von 1 mit 2 entstehen Verbindungen komplizierter Struktur, deren Synthese auf anderem Wege ziemlich schwierig sein dürfte und sicherlich viele Stufen erfordern würde. Gleiches gilt zum Teil für die aus 3 und 4 zugänglichen Folge- bzw. Spaltprodukte. Obwohl diese Reaktionen infolge magerer Ausbeuten zunächst keine allgemein präparative Anwendung finden dürften, eröffnen sie doch die Möglichkeit,

.uf relativ einfachem Wege zu tert.-butyl-substituierten 7- zw. 8-Ring-Ketonen zu gelangen.

ei der Einwirkung von Diazomethan auf das diamagnetische ',4,6-Tri-tert.-butyl-phenol werden die Verbindungen 3 und 4 icht erhalten. Daraus geht hervor, daß durch die Anwendung es Radikals die Reaktionsfähigkeit des Diazomethans erheblich teigt.

aneben muß jedoch auch die sterische Behinderung des Oxyl- auerstoffs für die Art der entstehenden Produkte eine Rolle pielen, denn bei der Umsetzung von Diazomethan, Diazoäthan nd Diazoisobutan mit Pentachlorphenoxyl erhält man in Aus- euten von 5-60% nur die entsprechenden Formale[3,12]. Obwohl ie Isolierung der Verbindungen 3 und 4 bei der Reaktion von iazomethan mit 2 die Bildung von Formalen nicht ausschließt, eigt sie jedoch erneut, daß dieses Aroxyl infolge starker terischer Umhüllung des Oxylsauerstoffs bevorzugt aus der ara-chinoliden Grenzstruktur reagiert[21]. Die primär entste- enden Radikale A und B bzw. C und D (s.S. 39) können einen nnermolekularen Ringschluß (D_2) eingehen, durch den neue ege für das Reaktionsgeschehen eröffnet werden.

ür Primärradikale vom Typ H aus den halogenierten Phenoxylen st ein solcher Ringschluß wahrscheinlich aus sterischen und



H: R = R' = Cl

R = Cl, R'= CH_3

lektronischen Gründen ungünstig, sodaß nur die entsprechenden ormale gebildet werden.

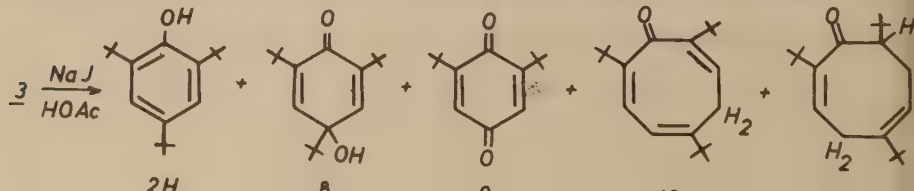
IX. Zusammenfassung

Da bisher nur wenige Umsetzungen freier Radikale mit Diazomethan 1 beschrieben sind, wurde dessen Dunkelreaktion mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 2 untersucht.

Bei der Einwirkung des tiefblauen Aroxyls 2 auf überschüssiges 1 in ätherischer Lösung unter Licht- und Luftausschluß entsteht ein Reaktionsgemisch, aus dem sich durch fraktionierte Kristallisation zwei Verbindungen in reiner Form isolieren lassen: 6% 3 (Schmp. 149-151°) und 8% 4 (Schmp. 165-167°). Aus 2 und Dideuterodiazomethan bzw. 3,5-Di-deutero-2,4,6-tri-tert.-butyl-phenoxyl und Diazomethan erhält man die deuterierten Verbindungen 3a und 4a bzw. 3b.

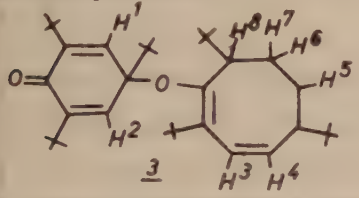
Nach Massenspektrum, Molgewichtsbestimmung und Analyse sind 3 und 4 durch Kombination zweier Aroxylmolekeln 2 mit zwei Molekülen 1 unter Abspaltung des gesamten Stickstoffs entstanden und besitzen die Summelformel $C_{38}H_{62}O_2$, für die sich aufgrund theoretischer Überlegungen ca. 5000 Strukturmöglichkeiten ergeben.

Da 3 in Benzol bereits bei 50° unter Rückbildung von 2 (ESR) zu zerfallen beginnt und dementsprechend im Massenspektrum der Peak M^+-261 ($=M^+$-2) auftritt, muß mindestens ein Aroxylrest in unveränderter Form enthalten sein, der bei der Behandlung mit Na/K-Legierung bzw. NaJ/Eisessig als 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol 2H wiedergefunden wird. Die nach folgendem Schema verlaufende Spaltung von 3 mit NaJ/Eisessig zeigt ferner, daß in 3



.ne Sauerstoffbrücke vorliegen muß, die, nach den Verbindungen 10 und 11 zu urteilen, von dem p-Cyclohexadienyl- und einem -Ring-System flankiert ist. Dem p-chinoliden Strukturteil entspricht im IR-Spektrum eine scharfe Bande bei 1673 cm^{-1} (CCl_4) ad im UV-Spektrum eine deutlich ausgeprägte Schulter bei λ_{max}=237 nm ($\log\epsilon$ =4.04).

.fgrund dieser Befunde und der NMR-Spektren von 3, 3a und 3b gibt sich für 3 die Struktur eines p-(yclohexadienyl-cyclotatrienyläthers.

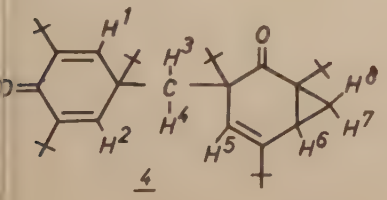


3

3a: $H^4=H^6=H^7=H^8=D$

3b: $H^1=H^2=H^3=H^5=D$

e isomere Verbindung 4 zeigt im Massenspektrum als höchsten ssen.ert nur 494; demnach spaltet 4 beim Elektronenbeschuß ne tert.-Butylgruppe als Isobutylen ab, sodaß nur M^+-56 restriert wird. Das IR-Spektrum (Banden bei 1671, 1656 und 1637 cm^{-1}) läßt auf eine Carbonylgruppe und/oder ein chinolides stem schließen. Die Hauptabsorption des UV-Spektrums bei λ_{max}=253 nm ($\log\epsilon$ =4.19) kann man einem para-chinoliden stem zuordnen. Da 4 durch Na/K-Legierung bzw. NaJ-Eisessig Gegensatz zu 3 nicht gespalten wird, kann keine Sauerstoffücke enthalten sein, sondern es müssen zwei Carbonylgruppen rliegen. Nach diesen Ergebnissen und den NMR-Spektren von und 4a muß 4 die Struktur eines p-Cyclohexadienyl-norcarenylthans besitzen,

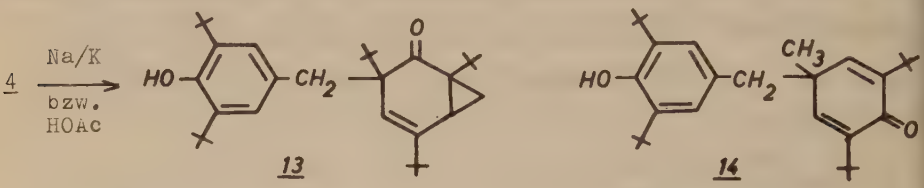


4

4a: $H^3=H^4=H^7=H^8=D$

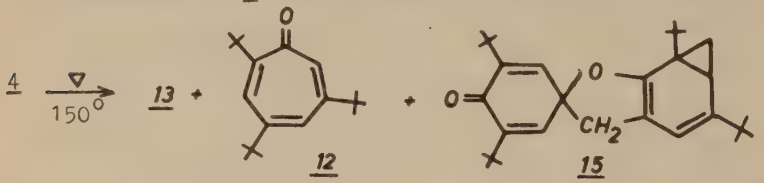
die durch nachstehende chemische Reaktionen gestützt wird:

1) Durch Einwirkung von Na/K-Legierung bzw. Eisessig wird aus 4 das Phenol 13 vom Schmp. 159-161° erhalten. Aus den spektroskopischen Daten, der Analyse und dem Vergleich mit 14 ergibt sich, daß 13 durch Abspaltung einer tert.-Butylgruppe als Isobutylen unter Aromatisierung des chinoliden Systems von 4 entstanden ist.



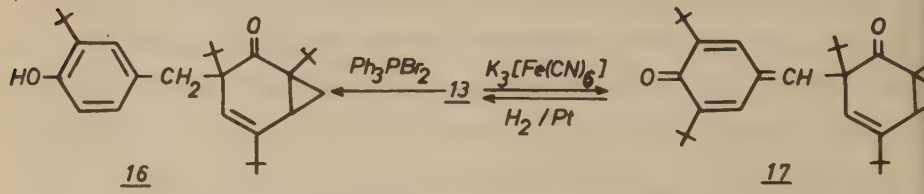
13 14

2) 13 wird auch bei der Pyrolyse von 4 erhalten, wobei ferner eine luftempfindliche Verbindung der wahrscheinlichen Struktur 15 und das Tropon 12 auftreten; letzteres dürfte aus dem Norcarenon-Teil von 4 durch Isomerisierung gebildet werden.



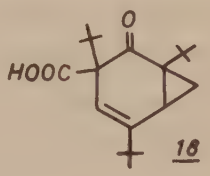
12 15

Mit Ph_3PBr_2 kann aus 13 eine weitere tert.-Butylgruppe abgespalten werden (16), während die Dehydrierung das Chinonmethid 17 liefert, aus dem durch katalytische Hydrierung 13 zurückerhalten wird.



16 17

3) Durch verschiedene Oxydationsmethoden bzw. Ozonisierung wurde versucht, in 17 die zwischen der Methin-Gruppe und dem Cyclohexadienon-Ring liegende C=C-Doppelbindung selektiv zu spalten. Dabei wurde (mit $KMnO_4$ in Aceton) eine Substanz isoliert, die mit 18 identisch sein könnte.



18

Mit allen Oxydationsmitteln, die zur Anwendung kamen, verliefen die Reaktionen jedoch sehr uneinheitlich unter Bildung einer Vielzahl von Produkten.

4) Die bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf 4 und 17 entstehenden Ketyle bzw. die durch Dehydrierung von 13 und 14 erhältlichen Aroxyle wurden ESR-spektroskopisch untersucht.

Für die Reaktion des Diazomethans mit dem Aroxyl 2 werden verschiedene Mechanismen diskutiert. Die Reaktion beginnt aus einer Radikalform des Diazomethans. Im weiteren Verlauf wird ein komplizierter Reaktionsweg eingeschlagen; vermutlich spielt die sterische Hinderung des Oxylsauerstoffs in 2 eine wesentliche Rolle für die Richtung des Reaktionsablaufes.

Aus der Struktur der Reaktionsprodukte geht ferner hervor, daß durch das Radikal eine Steigerung der Reaktivität des Diazomethans bewirkt wird.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

I. Allgemeines

Die Versuche sind im wesentlichen in der Reihenfolge des theoretischen Teils angeordnet. Die Ausbeuten beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf die Rohprodukte. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Bei den unter gereinigtem Stickstoff ausgeführten Ansätzen wurden die verwendeten Lösungsmittel erst unter Stickstoff destilliert.

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten vorgenommen:

IR-Spektren

Routineaufnahmen: Perkin-Elmer Modell 21

Gitteraufnahmen: Perkin-Elmer Modell 221

NMR-Spektren+)

Varian A-60 (60 MHz), Meßtemperatur 37°, innerer Standard Tetramethylsilan. Das Gerät wurde freundlicherweise von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer zur Verfügung gestellt.

Massenspektren

Firma AEI, MS 9. Direkter Einlaß, Temperatur 200-250° (wenn nicht anders vermerkt), Ionisierungsenergie 70 eV (wenn nicht anders angegeben).

UV-Spektren

Cary 15

+) Herrn Dr. H.Kessler danke ich für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren.

SR-Spektren[+])

arian X-Band-Spektrometer mit 12"-Magnet und 100 KHz-Modu-
ation. Die Lösungen der Ketyle wurden durch Einwirkung von
a oder Na/K-Legierung auf die Cyclohexadienone unter N_2 er-
alten. Als Lösungsmittel dienten Benzol, Tetrahydrofuran und
imethoxyäthan.

ie Lösungen der Phenoxyle wurden durch Oxydation der Phenole
meist in Benzol) mit PbO_2, Ag_2O oder alkalischem $K_3Fe(CN)_6$
nter N_2 hergestellt. Die verwandten Lösungsmittel wurden
nter N_2 absolutiert und aufbewahrt.

ünnschichtchromatographie

ls Trägermaterial diente Kieselgel GF_{254}. Als Laufmittel
urden folgende Gemische verwandt:
: Benzol/Petroläther (50-70°) 50:50 ml
I: Benzol/Petroläther (50-70°)/Aceton 30:70:3 ml
II:Benzol/Petroläther (50-70°)/Aceton/Essigester 30:70:3:15 ml
ie Polarität der Gemische nimmt in der angegebenen Reihen-
olge zu. Je polarer die zu untersuchenden Verbindungen sind,
n so polarer wird das Laufmittelgemisch gewählt.

äulenchromatographie

s wurde entweder Kieselgel (Merck 0.05-0.20 mm) oder Alu-
iniumoxid (Woelm, neutral, Akt. IV) verwendet.

) Herrn Dr. K.Scheffler danke ich für die Diskussion der
ESR-Spektren.

II. Darstellung der Ausgangsverbindungen

1. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol

Das Phenol wird in guter Ausbeute nach einer Variation der Methode von STILLSON et al.[22] erhalten, indem man in das Gemisch von 300 g Phenol und 20 ml konz. H_2SO_4 bei 65° die notwendige Menge Isobutylen einleitet.

Reinausbeute: 415 g (50%), Schmp. 130-131° (aus CH_3OH). NMR (CCl_4, τ): meta-Protonen 2.93, OH 5.18, o-tert.-Butylgruppen 8.56 (doppelte Intensität) und p-tert.-Butylgruppe 8.73.

2. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-3,5-dideutero-phenol

Das deuterierte Phenol wird nach der Vorschrift von RIEKER und ZIEMEK[9] dargestellt: Hexadeuterobenzol wird nitriert, indem man in die Mischung von 27 ml konz. HNO_3 und 32 ml rauchender HNO_3 bei 40-50° innerhalb von 30 Min. 19,0 g (0,23 Mol) C_6D_6 unter Rühren zutropft. Man trennt die organische Phase ab, wäscht mit Wasser, dann mit 2n NaOH und nochmals mit Wasser. Reinausbeute 20,5 g (71%); $Sdp._{13}$:87-88°. Die Reduktion der erhaltenen Nitroverbindung erfolgt so, daß man zu 20,5 g (160 mMol) des Nitropentadeuterobenzols und 41 g Zinn-Granalien 102 ml konz. HCl in der Weise zutropft, daß die Mischung gerade siedet. Dann erhitzt man noch eine Stde. auf dem Wasserbad, versetzt die warme Lösung mit 100 ml Wasser, macht mit konz. NaOH alkalisch, trennt das entstandene Pentadeuteroanilin durch Wasserdampfdestillation ab und destilliert es unter Normaldruck. Ausbeute 12,6g (80%); $Sdp._{760}$: 176-180°. Unter Eiskühlung fügt man zu einer Lösung von 12,6 g (129 mMol) Aminopentadeuterobenzol in 240 ml konz. HCl eine wäßrige Lösung

von 9,8 g $NaNO_2$. Durch Einleiten von Wasserdampf wird das Phe-
nyldiazoniumchlorid zum Phenol verkocht, dieses mit Äther aus-
geschüttelt und destilliert. Ausbeute 3,93 g (31%);
Schmp. 38-40°. Zur Lösung von 3,93 g (40 mMol) Hydroxy-penta-
deuterobenzol in 16 ml Petroläther fügt man 3 Tropfen konz.
H_2SO_4 und leitet 8 Stdn. Isobutylen ein. Die Raktionsmischung
wird in Petroläther aufgenommen, mit 2n NaOH und H_2O gewaschen
und dann das Lösungsmittel abgezogen. Ausbeute 2,16 g (21%);
Schmp. 126-127° (aus CH_3OH).

3. Diazomethan

100 ml abs. Äther wird mit 240 ml 40proz. Kalilauge unter-
schichtet und unter Eiskühlung und Rühren gibt man allmählich
10 g Nitrosomethylharnstoff zu. Nach Abtrennen der wäßrigen
Phase wird die erhaltene Diazomethanlösung durch einen Watte-
bausch filtriert und im Kühlschrank über KOH-Plätzchen einige
Stdn. getrocknet.

Zur Konzentrationsbestimmung der Diazomethanlösung gibt man
10 ml derselben zu einer Lösung von 660 mg Benzoesäure in
10 ml absolutem Äther, wobei die gelbe Diazomethanlösung ent-
färbt und N_2 entwickelt wird. Man fügt 50 ml Wasser und einige
Tropfen Phenolphthalein-Lösung (0,1 g/100 ml 70 proz. Alkohol)
zu und titriert mit n/10 NaOH. Die Differenz zwischen 50 ml
und verbrauchter Milliliterzahl, multipliziert mit 0,01, er-
gibt dann direkt die Molarität der Diazomethanlösung.

4. Dideuterodiazomethan

Nach MOORE und PIMENTEL[7] läßt sich die Vorschrift von DE BOER
und BACKER[8] zur Darstellung von Diazomethan auch für die Ge-
winnung von Dideuterodiazomethan verwenden.

Dazu teilt man 21,6 g (114 mMol) p-Toluolsulfochlorid in 3 Portionen von 12,8, 6,1 und 2,6 g und bereitet durch Lösen von 4,75 g NaOH in 4,6 ml Wasser eine starke Natronlauge, die auf Zimmertemperatur abgekühlt wird.

Zu einer Lösung von 10 g (142 mMol) Tri-deutero-methyl-aminhydrochlorid ($CD_3NH_2 \cdot HCl$) in 20 ml Wasser gibt man 5,68 g NaOH-Plätzchen und dann unter Rühren im Laufe von 5 Min. 12,8 g p-Toluolsulfochlorid, wobei auf 70° erwärmt wird. Sobald die Lösung sauer ist, (Prüfung durch Lackmuspapier), gibt man 3,5 ml der Natronlauge und gleich darauf 6,1 g p-Toluolsulfochlorid zu. Ist das Reaktionsgemisch wieder sauer, fügt man 1,7 ml der Natronlauge und dann die restlichen 2,6 g p-Toluolsulfochlorid zu. Schließlich wird der Rest der Natronlauge zugegeben. Nun wird 15 Min. unter heftigem Rühren auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und die heiße Mischung in 108 ml Eisessig gegossen. Die Lösung des entstandenen p-Tolylsulfonyl-tri-deutero-methylamids wird auf 0° abgekühlt und unter Rühren eine Lösung von 8,44 g (122 mMol) $NaNO_2$ in 17 ml Wasser zugetropft, wobei die Temperatur nicht über 10° ansteigen darf. Das p-Tolylsulfonyl-tri-deutero-methyl-nitrosamid scheidet sich als gelber kristalliner Niederschlag ab. Nachdem man weitere 15 Min. gerührt hat, gibt man 70 ml Wasser zu, saugt ab und wäscht, bis der Niederschlag nicht mehr nach Essigsäure riecht. Ausbeute 20,8 g (84%); Schmp. 58,5-60°.

Zur Gewinnung einer ätherischen Lösung von Dideuterodiazomethan erhitzt man das Gemisch von 5 ml 40proz. NaOD ind D_2O, 1,8 ml D_2O, 24 ml Diäthylenglykoldimethyläther und 6 ml Äther auf dem Wasserbad auf 70-75°. Sobald der Äther überzudestillieren beginnt, tropft man unter heftigem Rühren eine Lösung von 14,6 g

-Tolylsulfonyl-tri-deutero-methyl-nitrosamid in 85 ml Äther
n Laufe von 15 Min. zu. Dabei destillieren Äther und Dideutero-
iazomethan gemeinsam über. Die Vorlage, die schon etwas Äther
nthält, wird mit Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt.

n kein markiertes Material zu verlieren, wurde von einer Ge-
altsbestimmung der erhaltenen ätherischen Dideuterodiazome-
ianlösung abgesehen. In einem Vorversuch mit nichtdeuterier-
em Material betrug die Ausbeute 42%.

II. Umsetzung des Aroxyls mit Diazomethan

1. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl und CH_2N_2

n Standardansatz werden 80,0 g (305 mMol) 2,4,6-Tri-tert.-
ıtyl-phenol in 800 ml absolutem Äther unter N_2 mit 160 g
$Fe(CN)_6$ und 80 g KOH in 800 ml Wasser 20 Min. geschüttelt.
e wäßrige Phase wird abgetrennt und die tief dunkelblaue
oxyllösung mit Na_2SO_4 getrocknet. Dann gibt man 800 ml ca.
7 m ätherische Diazomethan-Lösung zu. Anfangs tritt ziemlich
arke Stickstoffentwicklung auf, die allmählich schwächer wird.
ch 15-20 Stdn. ist die Farbe der Lösung von blau über grün
gelb (überschüssiges CH_2N_2) übergegangen. Vom Na_2SO_4 wird
filtriert, der Äther mit dem überschüssigen Diazomethan am
tationsverdampfer abgezogen und zu dem hinterbleibenden Öl
0 ml Methanol gegeben. Nach mehrtägigem Stehenlassen im
hlschrank erhält man 20-22 g kristalline Substanz, die je-
ch noch durch mehrere zähflüssige ölige Produkte verunrei-
gt ist, aber in der Hauptsache aus einem Gemisch der Ver-
ndungen 3 und 4 besteht (Ausbeute 27-29% bezogen auf 2).
nchmal fällt 4 in größeren Kristallen an, sodaß eine Tren-
ng von dem feinkristallinen 3 durch Auslesen möglich ist.

Meist ist man jedoch zur Reingewinnung von 3 und 4 auf die fraktionierte Kristallisation angewiesen. Dazu löst man die ausgefallene kristalline Substanz in möglichst wenig Benzol bei 25° und tropft diese Lösung in die 5- bis 6-fache Menge Methanol langsam ein. Dabei kann 3 in ziemlich reiner Form ausfallen. Meist ist es jedoch mit 4 verunreinigt, wovon es dadurch befreit wird, daß man die beschriebene Umfällung mehrfach wiederholt, bis (Dünnschichtchromatographie, Schmp.) das reine Produkt vorliegt. Die dabei anfallenden Mutterlaugen werden vereinigt, vom Lösungsmittelgemisch (Benzol/Methanol) befreit und der Rückstand erneut aus Benzol/Methanol umgefällt. Dabei können feinkristallines 3 und gröber kristallines 4 im Gemisch ausfallen; dieses kann, bei günstigen Größenverhältnissen der verschiedenen Kristalle (3/4) durch Sieben getrennt werden. Andernfalls muß wieder umgefällt werden. Da 3 immer zuerst ausfällt, kann manchmal die Trennung auch so erreicht werden, daß man nach Beenden der Umfällungsoperation noch ca. 20-30 Min. wartet und dann gleich absaugt, wobei sich im Filtrat eine Kristallhaut abscheidet, die aus 4 besteht und beim vorsichtigen Abgießen der Mutterlauge weggenommen werden kann.

Bei größeren Ansätzen (10fache Menge) ergibt sich eine Vortrennung von 3 und 4 dadurch, daß man die methanolische Lösung des als Reaktionsprodukt erhaltenen Öles nicht, wie oben beschrieben, mehrere Tage stehen läßt, sondern den sich abscheidenden Niederschlag gleich nach einigen Stdn. absaugt, die Mutterlauge wieder gekühlt stehen läßt, nach einigen Stdn. nochmals absaugt u.s.f. Dadurch erhält man mehrere Fraktionen von kristallinem Material, von denen die ersten überwiegend aus 3 und die letzten zum größeren Teil aus 4 bestehen. Die weitere Reinigung erfolgt wieder durch Umfällen aus Benzol/Methanol.

m das durch fraktionierte Kristallisation oder durch Sieben rhaltene 4 völlig rein zu erhalten, muß man mehrmals aus thanol umkristallisieren. Dabei ist darauf zu achten, daß as Produkt nicht zu viel 3 enthält, da man sonst das Verfahren iel zu oft wiederholen muß. Färbt sich die alkoholische Lösung on 4 in der Siedehitze grün (die Färbung ist auf blaues 2, as durch Dissoziation von 3 entsteht, im Gemisch mit elben erunreinigungen zurückzuführen), dann ist das Produkt noch zu ehr mit 3 verunreinigt, und man fällt besser nochmals aus enzol/Methanol um. Die Mutterlauge der Umkristallisationen aus Äthanol) von 4 werden vereinigt, vom Lösungsmittel befreit, nd der Rückstand wieder aus Benzol/Methanol umgefällt, wobei an weiteres 3 und eine an 4 angereicherte Mutterlauge erhält, us der 4 ausfallen kann, das dann aus Äthanol umkristallisiert ird.

: Reinausbeute 4,77 g (6,3%), Schmp. 149-151°

$C_{38}H_{62}O_2$ (550,9) Ber.: C 82,85 H 11,34

Gef.: C 82,69 H 11,41

,064 mg ergeben 9,284 mg CO_2 und 3,124 mg H_2O.

olekulargewicht (nach Beckmann in Benzol): 530,8;

),40 mg in 11,135 g Benzol ergeben $\Delta T=0,078°$.

: Reinausbeute 6,25 g (8,2%), Schmp. 165-167°

$C_{38}H_{62}O_2$ (550,9) Ber.: C 82,85 H 11,34

Gef.: C 82,71 H 11,14

,545 mg ergeben 10,740 mg CO_2 und 3,530 mg H_2O.

olekulargewicht (nach Beckmann in Benzol): 546;

)3, 69 mg in 11,809 g Benzol ergeben $\Delta T=0,082°$.

2. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl und Dideuterodiazomethan

Die Umsetzung wird wie oben beschrieben (III. 1. S.51) durchgeführt. 11,0 g (42 mMol) 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol werden in 100 ml abs. Äther unter N_2 mit 30 g $K_3Fe(CN)_6$ und 10 g KOH in 100 ml Wasser oxydiert. Nach Entfernen der anorganischen Phase und Trocknen mit Na_2SO_4 fügt man die nach II. 4. S. 49 erhaltene Dideuterodiazomethanlösung zu und arbeitet in der üblichen Weise auf.

3a: Reinausbeute 270 mg (2,3%); Schmp. 149-151°.
4a: Reinausbeute 130 mg (1,1%); Schmp. 162,5-164°.

3. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-3,5-dideuterophenoxyl und CH_2N_2

Es wird das gleiche Verfahren angewandt wie bei der Umsetzung der nichtmarkierten Verbindungen. Zu der durch Oxydation von 2,0 g (7,6 mMol) 2,4,6-Tri-tert.-butyl-3,5-dideutero-phenol in 50 ml abs. Äther unter N_2 mit 7 g $K_3Fe(CN)_6$ und 4 g KOH in 30 ml Wasser erhaltenen Aroxyllösung gibt man 30 ml 0,54 m ätherische Diazomethanlösung und läßt über Nacht unter N_2 stehen. Nach Filtrieren und Abziehen versetzt man das hinterbleibende Öl mit 3 ml Methanol. Der nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank erhaltene Niederschlag wird aus Benzol/Methanol umgefällt. Nach den spektroskopischen Befunden handelt es sich um 3b.

3b: Reinausbeute 120 mg (5,7%); Schmp. 145-150°.

Da von der deuterierten Verbindung 4b nichts kristallisierte (wahrscheinlich war der Ansatz zu klein), wurde versucht, das Produkt aus der Mutterlauge durch präparative Dünnschichtchromatographie zu gewinnen. Dabei konnten jedoch nur ca. 30 mg einer öligen Substanz erhalten werden, die für die NMR-spektroskopische Untersuchung noch nicht rein genug war.

IV. Umsetzungen des Cyclohexadienyl-cyclooctatrienyläthers 3

1. Hydrierversuche

a) bei Normaldruck: 300 mg (0,55 mMol) 3 werden in 40 ml Essigester gelöst, eine Spatelspitze PtO_2 zugesetzt und 42 Stdn. bei 25° unter Normaldruck mit H_2 geschüttelt. Dabei wird außer dem für die Reduktion des Katalysatoroxides benötigten H_2 kein Gas aufgenommen. Nach Filtration wird der Essigester abgezogen und das hinterbleibende feste Produkt aus Benzol/Methanol umgefällt. Nach Schmp. (149-151°), IR- und NMR-Spektrum hat man das Ausgangsprodukt zurückerhalten.

b) unter erhöhtem Druck: 1,0 g (1,82 mMol) 3 wird in 100 ml Essigester gelöst, ca. 100 mg Raney-Ni werden zugefügt und das Gemisch in einen 250 ml-Autoklaven gegeben. Nach zweimaligem Spülen mit N_2 werden 70 atü H_2 aufgedrückt, auf 30° erwärmt und 24 Stdn. geschüttelt. Dann wird das Reaktionsgemisch mit Hilfe von abs. Äther vollständig aus dem Autoklaven herausgespült, vom Ni abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das dabei erhaltene feste Produkt wird aus Benzol/Methanol umgefällt. Nach Schmp. (149-151°) und NMR-Spektrum handelt es sich um die Ausgangsverbindung 3.

Wendet man das gleiche Verfahren, jedoch bei höherer Temperatur (70°), an, dann erhält man 520 mg eines braunen Öles, das aus 6 verschiedenen Verbindungen (Dünnschichtchromatographie) besteht und deshalb nicht weiter aufgearbeitet wird.

c) bei erhöhter Temperatur: 550 mg (1 mMol) 3 werden in 100 ml Benzol unter Zusatz einer Spatelspitze PtO_2 bei 60° 34 Stdn. mit H_2 geschüttelt. Danach zieht man das Lösungsmittel

ab und extrahiert mit warmem Methanol. Aus dem eingeengten Extrakt kristallisiert 2H, und der Rückstand enthält 5. 2H wird aus Methanol und 5 aus Benzol umkristallisiert.

2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol, 2H: Reinausbeute 136 mg (52%); Schmp. 125-127°.
5: Ausbeute 99 mg (34%); Schmp. 177-180°.
Massenspektrum: Höchster Massenwert m/e=289. Mol.-Gew. (osmometr.): 536.

2. Spaltungen mit Na/K-Legierung

Die Aufarbeitung der Ansätze wurde auf verschiedenen Wegen durchgeführt. Behandelte man das Reaktionsprodukt mit Methanol, dann wurde das erwartete 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol nicht gefunden, während man es bei Anwendung von mit Wasser gesättigtem Äther in befriedigender Ausbeute erhielt.

a) Aufarbeitung mit Methanol

0,34 g Kalium und 0,17 g Natrium werden unter 70 ml abs. Benzol und unter N_2 in einem Schlenk-Rohr zur flüssigen Legierung vermengt, 550 mg (1 mMol) 3 zugegeben, abgeschmolzen und über Nacht stehengelassen. Dann wird 10 Stdn. geschüttelt. Die Lösung färbt sich zunächst dunkelrot, dann hellbraun und es fällt ein Niederschlag aus. Durch Behandeln mit ca. 15 g Quecksilber läßt sich die in sehr feinen Tröpfchen suspendierte Alkalimetall-Legierung sammeln, wobei man einen festen Klumpen erhält, von dem unter N_2 abdekantiert wird. Die beim Versetzen mit Methanol erhaltene gelbgrüne Lösung wird abgezogen, und der Rückstand mit Petroläther 50/70 extrahiert. Nach Abziehen des Petroläthers hinterbleiben 480 mg eines gelben Öles, das säulenchromatographisch an Aluminiumoxid getrennt wird. Dabei erhält man:

6: Reinausbeute 40 mg (7%); Schmp. 104-105° (aus Petroläther 50-70°).

Massenspektrum: Peaks bei m/e= 320, 263, 247, 235, 207, 194, 193, 179, 151, 149, 137, 123, 107, 91, 85, 69, 57, 43 und 41.

7: Reinausbeute 110 mg (20%); Schmp. 83-84,5° (aus Methanol).

Massenspektrum: Peaks bei m/e=222, 207, 167, 152, 57 und 41.

b) Aufarbeitung mit Äther/H_2O

Zunächst wird das gleiche Verfahren angewandt, wie unter a) beschrieben. Nachdem man die Alkalimetalle mit Quecksilber legiert hat, wird jedoch der ausgefallene Niederschlag unter N_2 abgesaugt und durch mit Wasser gesättigten Äther aufgelöst. Man gibt noch etwas Wasser zu, trennt die organische Phase ab, trocknet mit Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel ab. Der sofort erstarrende Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. In der Mutterlauge sind mindestens acht weitere Reaktionsprodukte enthalten, deren Trennung durch präparative Dünnschichtchromatographie nicht zu Ende geführt wird, da keine der Verbindungen als Hauptprodukt anzusprechen ist.

2,4,6-Tri-tert.-butyl phenol: Reinausbeute 184 mg (70%); Schmp. 125-127°.

3. Spaltung mit NaJ/Eisessig

1,0 g (1,82 mMol) 3 und 5 g NaJ reinst, werden in 50 ml Eisessig, 99-100%, p.a., unter N_2 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad gerührt. Das entstandene Jod wird durch Thiosulfatlösung reduziert, dann das Reaktionsgemisch ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda-Lösung gewaschen und nach Trocknen über Na_2SO_4 das Lösungsmittel abgezogen. Dabei hinterbleiben 560 mg eines aus fünf verschiedenen Substanzen bestehenden Gemisches. Dessen

säulenchromatographische Trennung an Aluminiumoxid, wobei als Laufmittel sukzessive nacheinander Petroläther (50-70°), Benzol und Chlorofrom verwendet werden, liefert:

(Die im Folgenden angegebenen Prozentzahlen beziehen sich nicht auf 1,0 g eingesetztes 3, sondern auf die 560 mg des Gemisches. Ferner wird für die Berechnung die Überlegung zugrundegelegt, daß 550 mg (1 mMol) 3 aufgrund seiner Struktur 262 mg (1mMol) 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol und 290 mg (1 mMol) eines zweiten Bruchstücks liefern sollte.)

a) 244 mg (92%) 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol, Schmp. 125-127°.

b) 15 mg (5,3%) 4-Hydroxy-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclohexadienon, Schmp. 118-122°.

c) ca, 5 mg (ca. 2%) 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4) werden durch Sublimation gereinigt und durch dünnschichtchromatographischen Vergleich nachgewiesen.

d) 70 mg (24%) 1-Oxo-2,5,8-tri-tert.-butyl-cyclooctatrien-(2,4,7), 10, Schmp. 70,5-71° (aus Methanol).

Massenspektrum: Peaks bei m/e=288, 273, 271, 247, 190, 175, 91, 83, 77, 57 und 55.

e) 30 mg (10%) 1-Oxo-2,5,8-tri-tert.-butyl-cyclooctadien-(2,5), 11, Schmp. 61-62,5° (aus Methanol).

Massenspektrum: Peaks bei m/e=290, 275, 269, 246, 219, 206, 191, 176, 154, 153, 150, 149, 135, 123, 121, 119, 111, 107, 91, 83, 69, 57, 43 und 41.

1,0 g (3,6 mMol) 4-Hydroxy-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclohexadienon werden in gleicher Weise wie 3 mit NaJ/Eisessig behandelt. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigt, daß 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol und 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4) neben einer weiteren unbekannten Substanz entstanden sind.

V. Umsetzungen des Cyclohexadienyl-norcarenyl-methans 4

1. Hydrierversuche

a) bei Normaldruck: 200 mg (0,36 mMol) 4 werden in 35 ml Essigester gelöst, eine Spatelspitze PtO_2 zugegeben und 67 Stdn. bei 25° unter Normaldruck mit H_2 geschüttelt. Nachdem der für die Reduktion des Platinoxids benötigte H_2 verbraucht ist, wird kein weiteres Gas mehr aufgenommen. Man filtriert, zieht den Essigester ab und kristallisiert das nach einiger Zeit erstarrende farblose Öl aus Äthanol um. Nach Schmp. 165-167°, IR- und NMR-Spektrum ist 4 nicht hydriert worden.

b) unter erhöhtem Druck: 500 mg (0,91 mMol) 4 in 100 ml Essigester werden mit ca. 100 mg Raney-Ni in einen 250 ml-Autoklaven gegeben. Man spült zweimal mit N_2, drückt 70 atü H_2 auf, erwärmt auf 30° und schüttelt 18 Stdn. Man filtriert vom Ni ab, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Äthanol um. Wie Schmp. (165-167°) und NMR-Spektrum zeigen, hat man 4 unverändert zurückerhalten.

2. Na/K-Legierung

550 mg (1 mMol) 4 werden im Schlenkrohr unter N_2 in 60 ml abs. Benzol gelöst, 0,34 g K und 0,17 g Na zugegeben, die beiden Metalle zur flüssigen Legierung zusammengedrückt und abgeschmolzen. Nach Stehenlassen über Nacht wird 10 Stdn. geschüttelt, wobei sich die Lösung zunächst gelbgrün und dann hellbraun unter Bildung eines hellen flockigen Niederschlages färbt. Man gibt Quecksilber zu, gießt von der festen Legierung ab und filtriert unter N_2 durch eine Fritte. Nachdem man den Niederschlag mit Methanol aufgelöst hat, zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Methanol um.

13: Reinausbeute 220 mg (45 %); Schmp. 159-161°.

$C_{34}H_{54}O_2$ (494,8) Ber.: C 82,53 H 11,00

Gef.: C 82,58 H 10,92

4,822 mg ergeben 14,591 mg CO_2 und 4,707 mg H_2O.

3. NaJ/Eisessig

500 mg (0,91 mMol) 4 und 2,5 g NaJ (reinst) werden unter N_2 in 25 ml Eisessig (99-100 %, p.a.) gelöst und auf dem siedenden Wasserbad 3 Stdn. gerührt. Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.
430 mg 13 (95 %); Schmp. 159-161°.

4. Eisessig

10,0 g (18,2 mMol) 4 werden in 150 ml Eisessig (99-100 %, p.a.) unter N_2 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad gerührt. Dann wird die Lösung bis zum Gefrieren des Eisessigs abgekühlt, der ausfallende Niederschlag abgesaugt und das Filtrat abgezogen. Der Rückstand wird zusammen mit dem Niederschlag aus Methanol umkristallisiert.
8,7 g (97 %) 13; Schmp. 159-161°.

5. Trifluoressigsäure

40 mg (0,073 mMol) 4 und 3 ml CF_3COOH werden unter N_2 und Kühlung mit Eis/Kochsalzmischung 1 Std. gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun färbt. Die Säure wird im Vakuum entfernt. Durch präparative Dünnschichtchromatographie erhält man einige mg des Phenols 13, das durch das IR-Spektrum identifiziert wird.

6. Pyrolyse

1,0 g (1,82 mMol) 4 wird in einem Saugfinger unter N_2 1 Std. auf 150° erhitzt. Dabei entweichen 38 ml eines Gases, das in

einer Bürette aufgefangen und gaschromatographisch als Isobutylen identifiziert wird. Beim Abkühlen erstarrt das Pyrolysat zu einem dunkelgelben Öl, aus dem beim Verreiben mit 1,5 ml Petroläther (50/70) 230 mg einer farblosen Substanz auskristallisieren, die aus Methanol umkristallisiert werden. Durch präparative Dünnschichtchromatographie lassen sich aus dem Rest des Pyrolysats zwei weitere Substanzen isolieren. Die Pyrolyse liefert, neben Isobutylen, folgende Verbindungen:

a) 230 mg (26%) 13; Schmp. 159-161°.

b) 20 mg (4% Reinausbeute) 2,4,6-Tri-tert.-butyl-cycloheptatrienon, 12; Schmp. 86-87°.

$C_{19}H_{30}O$ (274,4) Ber.: C 83,15 H 11,02

Gef.: C 82,94 H 11,00

Massenspektrum (Relative Intensitäten in Klammern):

m/e= 274 (13,1), 259 (17,8), 232 (22,7), 231 (90,5), 57 (100) und 41 (27,5).

c) 120 mg (15%) 15; Schmp. 105-145°.

Massenspektrum: m/e= 436 (35,3), 276 (17,4), 261 (26,0), 220 (21,6), 219 (100), 218 (23,7), 217 (61,0), 203 (45,4), 161 (27,9), 57 (44,0).

VI. Umsetzungen der Reaktionsprodukte des Cyclohexadienyl-norcarenyl-methans 4

1. Hydrierversuch von 13

340 mg (0,69 mMol) 13 werden in 30 ml Eisessig gelöst, 30 mg Pd/Aktivkohle (10%) zugegeben und mit H_2 bei 25° unter Normaldruck geschüttelt, wobei praktisch kein Gas aufgenommen wird. Man filtriert vom Katalysator ab, gibt zum Filtrat Wasser, extrahiert mit Äther, wäscht den Extrakt mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel ab. Dabei erhält man 310 mg eines festen Produktes, das aus Methanol umkristallisiert wird. Nach Schmp. 159-161° und NMR-Spektrum hat man das Ausgangsprodukt zurückerhalten.

2. Pyrolyse von 13

290 mg (0,59 mMol) 13 werden in einem Saugfinger unter N_2 10 Stdn. auf 170° erhitzt. Durch präparative Dünnschichtchromatographie erhält man zwei Verbindungen, die nach dünnschichtchromatographischem Vergleich und nach ihren Massenspektren mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-cycloheptatrienon bzw. 15 identisch sind.

3. Abbau von 13 mit Triphenylphosphindibromid

Triphenylphosphindibromid wird nach HORNER et al.[23] erhalten, indem man 6,55g(25 mMol) Triphenylphosphin in 70 ml abs. Benzol bei 0-6° und unter Einleiten von N_2 mit 4 g Brom (25 mMol) in 15 ml abs. Benzol unter Rühren langsam versetzt. Das Dihalogenid scheidet sich in fester Form ab und wird unter N_2 abgesaugt.

2,0 g (4,05 mMol) 13 und 3,4 g (8,1 mMol) Triphenylphosphindibromid werden nach dem Verfahren von LEE[18] unter N_2 40 Min. auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze pulverisiert und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat findet man nur 19 mg eines Substanzgemisches, das nicht weiter aufgearbeitet wird. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird im Soxhlet-Apparat 2 Stdn. mit Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung wird eingeengt und über eine Aluminiumoxid-Säule mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Aus der ersten Fraktion erhält man ein kristallines Produkt, das zweimal aus Petroläther (50-70°) umkristallisiert wird.

16: Reinausbeute 150 mg (8,5%); Schmp. 162,5-163°, Mischschmelzpunkt 13/16: 141-157°.

$C_{30}H_{46}O_2$ (438,7) Ber.: C 82,13 H 10,57
Gef.: C 81,86 H 10,71

3,635 mg ergeben 10,904 mg CO_2 und 3,479 mg H_2O.

Massenspektrum: Peaks bei m/e= 276 (49), 220 (27), 219 (53), 203 (31), 163 (100), 147 (43), 83 (66), 57 (85) und 41 (45).

4. Oxydation von 13 zum Chinonmethid 17

6,0 g (12,2 mMol) 13 werden in 150 ml abs. Benzol unter N_2 mit 8 g $K_3Fe(CN)_6$ in 150 ml 3n KOH bei 30-40° 5 Stdn. heftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und abgezogen. Das hinterbleibende gelbe Öl erstarrt bald und wird aus Petroläther (50-70°) umkristallisiert.

17: Reinausbeute 4,93 g (84%); Schmp. 199-201°.

$C_{34}H_{52}O_2$ (492,8) Ber.: C 82,67 H 10,63
Gef.: C 82,69 H 10,50

3,584 mg ergeben 10,860 mg CO_2 und 3,363 mg H_2O.

Massenspektrum: Peaks bei m/e= 492, 436, 421, 379, 219, 111, 83, 69, 57, 55, 43 und 41.

5. Hydrierung des Chinonmethids 17

160 mg (0,33 mMol) 17 werden in 35 ml Essigester gelöst, eine Spatelspitze PtO_2 zugegeben und 53 Stdn. bei 25° unter Normaldruck mit H_2 geschüttelt. Das nach Filtrieren und Abziehen hinterbleibende Öl erstarrt bald und wird zweimal aus Methanol umkristallisiert.

13: Reinausbeute 98 mg (61%); Schmp. 159-161°.

6. Oxydation des Chinonmethids 17

a) mit MnO_2

100 mg (0,2 mMol) 17 werden unter N_2 in 50 ml Eisessig, 99-100%, gelöst, 500 mg aktives MnO_2 zugefügt, und das Gemisch bei 95° 2 Stdn. gerührt. Danach liegt 17 unverändert vor. Deshalb wird 8 Stdn. am Rückfluß gekocht. Da nun (nach Dünnschichtchromatographie) 11 Reaktionsprodukte entstanden sind, wird von der Aufarbeitung abgesehen.

b) mit $KMnO_4$

700 mg (1,42 mMol) 17 werden in 50 ml Aceton mit 3 g $KMnO_4$ bei 25° 31 Stdn. gerührt. Dann gibt man weitere 6 g $KMnO_4$ zu und kocht 50 Stdn. am Rückfluß. Nach Abfiltrieren vom Braunstein und Abziehen des Acetons hinterbleiben 300 mg eines gelben Öles. Beim Lösen des Braunsteins in Schwefliger Säure erhält man eine schwach gelbe Emulsion, die ausgeäthert wird. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen erhält man 400 mg eines gelben Öles, aus dem beim längeren Stehenlassen im Kühlschrank mit 1 ml

Petroläther (50-70°) ca. 5 mg der Verbindung 18 kristallisieren. Schmp. 201-203°.

Massenspektrum: Peaks bei m/e= 264 (15), 219 (11), 208 (48), 207 (23), 193 (18), 152 (14), 83 (13), 57 (100) und 41 (28).

7. Darstellung von 2,6-Di-tert.-butyl-4-benzyliden-cyclohexadienon

a) p-Benzylphenol

Nach der Vorschrift von ZINCKE und WALTER[24] mischt man 50,0 g (395 mMol) Benzylchlorid mit 80,0 g (851 mMol) Phenol und gibt ca. 20 cm^2 Zn-Blech zu. Unter Entwicklung von HCl erwärmt sich die Mischung. Nach einiger Zeit erwärmt man auf dem siedenden Wasserbad bis zum Ende der Gasentwicklung, gießt vom Zink ab und destilliert im Wasserstrahlvakuum, wobei das p-Benzylphenol bei 190-250° übergeht. Man kristallisiert aus einer Mischung von Petroläther (50-70°) und wenig Benzol um. Ausbeute 13,4 g (18%); Schmp. 68-70°.

b) 2,6-Di-tert.-butyl-4-benzyl-phenol

Nach dem Verfahren von M. Müller et al.[25] werden 12,0 g p-Benzylphenol in 30 ml Benzol gelöst, 0,5 ml konz. H_2SO_4 zugegeben und bei 65° unter Rühren Isobutylen eingeleitet. Man schüttelt 5 mal mit 2n NaOH aus, nimmt mit Petroläther auf und zieht ab. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (30-50°) wäscht man mit Wasser/Methanol 4,5:1. Reinausbeute 7,4 g (38%); Schmp. 48-50°.

c) 2,6-Di-tert.-butyl-4-benzyliden-cyclohexadienon

7,4 g (25 mMol) 2,6-Di-tert.-butyl-4-benzyl-phenol werden in 300 ml Benzol gelöst und mit 37 g $K_3Fe(CN)_6$ in 370 ml 2n KOH

unter heftigem Rühren bis zum Verschwinden der Aroxylfarbe (ca. 1 Stde.) dehydriert. Das nach Abtrennen der organischen Phase und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Öl erstarrt erst nach einiger Zeit mit ca. 1 ml Petroläther bei -78°. Man kristallisiert 2 mal um aus Petroläther (30-50°). Reinausbeute 4 g (55%); Schmp. 77-79°.

8. Ozonisierungsversuche

Folgende Verbindungen werden eingesetzt: 2,6-Di-tert.-butylbenzochinon-(1,4) 9, 2,6-Di-tert.-butyl-4-benzyliden-cyclohexadienon 19 und das Chinonmethid 17. Es werden zwei verschiedene Verfahren angewandt, die kurz als Endpunktsmethode bzw. CRIEGEE'sches Verfahren bezeichnet seien. Alle Versuche werden bei -78° durchgeführt.

a) Endpunktsmethode

Man löst 100 mg der zu ozonisierenden Verbindung in 150 ml Methanol bzw. Essigester (der Essigester wird zuerst von Säure und Wasser befreit, indem man ihn mit 10% Acetanhydrid am Rückfluß kocht, destilliert, mit Wasser wäscht, über $CaCl_2$ trocknet und nochmals destilliert) und leitet so lange aus einem Generator Ozon ein, bis sich in einem angeschlossenen Blasenzähler das Gemisch von 5proz. KJ- und einer Stärkelösung blauviolett färbt. Dies ist bei einem mittleren O_2-Strom nach ca. 5-10 Min. der Fall. Nach dieser Zeit enthält das Reaktionsgemisch noch ziemlich viel Ausgangsprodukt; zur vollständigen Ozonisierung muß man etwa die dreifache Zeit O_3 einleiten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das Reaktionsprodukt dünnschichtchromatographisch untersucht.

Um oxydierend aufzuarbeiten, gibt man zu der Reaktionslösung 95 ml Ameisensäure und 45 ml Perhydrol, kocht 15 Min. am Rückfluß und zieht ab.

b) CRIEGEE'sche Methode

Nach dem von CRIEGEE und GÜNTHER[20] angegebenen Verfahren wird die Ozonisierung in Anwesenheit von Tetracyanäthylen, das durch zweifache Sublimation bei 0,2 Torr und 60-65° gereinigt wurde, in Essigester durchgeführt. Es werden so viel Mol Tetracyanäthylen pro Mol der zu ozonisierenden Verbindung zugegeben, wie diese C=C-Doppelbindungen enthält. Man leitet so lange O_3 ein, bis sich das Reaktionsgemisch schwach blau färbt und vertreibt dann überschüssiges O_3 durch N_2.

Beispiel für die eingesetzten Mengen: 100 mg (0,2 mMol) 17 und 102 mg (0,8 mMol) Tetracyanäthylen in 50 ml Essigester.

Nach beendeter Reaktion zieht man das Lösungsmittel ab und untersucht die Reaktionsprodukte dünnschichtchromatographisch.

Versuch zur Isolierung des Tris-p-nitrophenylhydrazons des Mesoxaldialdehyds (Schmp. 297°):

In eine Lösung von 500 mg (2,3 mMol) 9 und 590 mg (4,6 mMol) Tetracyanäthylen in 70 ml Essigester wird 3 Stdn. lang Ozon eingeleitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und eine heiße Lösung von 1,0 g p-Nitrophenylhydrazin in 65,2 ml n/10 HCl zugegeben, noch 2 Stdn. gekocht und der entstehende tiefrote Niederschlag heiß abfiltriert. Das Produkt läßt sich aus Dioxan nicht umkristallisieren. Schmp. 107-142°.

Folgende Tabelle gibt die Anzahl der bei den Ozonisierungsversuchen erhaltenen Reaktionsprodukte an:

Methode / eingesetzte Verbindung	Endpunktsmethode	Criegée'sches Verf.+)
9	4	2
17	11 bzw. 8++)	3 Haupt- u. 1 Nebenprodukt
19	4	3 Haupt- u. 5 Nebenprodukte

+) Zusätzlich entsteht bei dieser Methode Tetracyanäthylenepoxyd

++) bei oxydierender Aufarbeitung

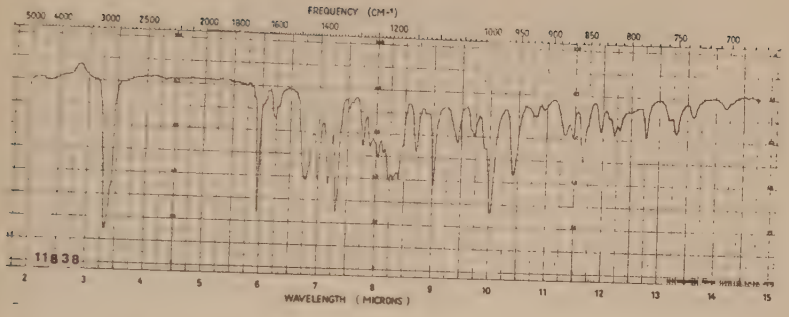


Abb. 3 IR-Spektrum des Cyclohexadienyl-cyclooctatrienyl-äthers 3

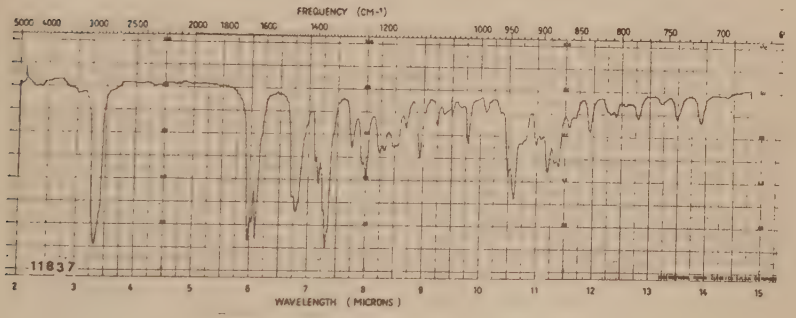


Abb. 4 IR-Spektrum des Cyclohexadienyl-norcarenyl-methans 4

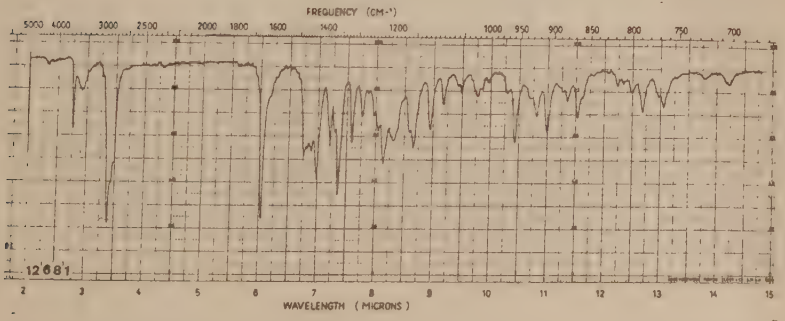


Abb. 5 IR-Spektrum des Phenols 13

Anhang

Diazomethan und Stickstoffmonoxid

(vgl. Einleitung S. 2)

1. Umsetzung von CH_2N_2 mit NO

Beim Einleiten von NO in ätherische Diazomethanlösung unter N_2 bei 0° fällt in ca. 35 Gewichts% Ausbeute eine gelbe Verbindung 25 aus, die sich bei ca. $70-80^\circ$ zersetzt. Verändert man die Konzentrationsverhältnisse, indem man durch eine größere Menge Äther einen starken NO-Strom schickt und Diazomethanlösung zutropft, so isoliert man das gleiche Reaktionsprodukt.

2. Untersuchungen des Reaktionsproduktes 25

a) Eigenschaften

25 kann beim Trocknen oder Erwärmen sehr heftig explodieren. Bei 0° zersetzt es sich innerhalb einiger Wochen unter Bildung von Blausäure. Die Verbindung ist in Wasser, Dimethylformamid und Essigsäure gut, dagegen in Äther, Dioxan oder Trichloräthylen schwer löslich. Die wässrige Lösung reduziert ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung; bei Zusatz von Alkali färbt sie sich rot. Die Liebermann'sche Reaktion auf NO-Gruppen sowie der Oximtest mit Chlor verlaufen negativ.

b) Analytische und spektroskopische Daten

Im Massenspektrum wird als höchster Massenwert m/e=88 gefunden; ferner tritt ein peak bei m/e=45 auf. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen (aus Wasser bzw. Eisessig) liefern sehr unterschiedliche Ergebnisse, deren Mittelwert 83 beträgt. Die Analyse ergibt die nicht-stöchiometrische Formeleinheit $C_{1.7}H_{3.3}NO_{1.2}$.

Das IR-Spektrum von 25 ist kaum strukturiert und zeigt lediglich drei breite Banden bei 3250, 2880 und 1665 cm^{-1}. In diesen Bereichen liegen die Absorptionen von NH=, CH= und CO-Gruppen. Insgesamt sieht das Spektrum so aus, wie es bei Polymeren gefunden wird.

Das NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal, das man einem olefinischen Proton zuordnen kann.

c) Reaktionen

Die katalytische Hydrierung mit Pt in Eisessig liefert ein braunes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Bei der Behandlung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird das Hydrazon des Glyoxals erhalten.

Die Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 liefert Formaldehyd und Hydroxylamin, die mit den üblichen Methoden nachgewiesen wurden (2,4-Dinitrophenylhydrazon und Dimedon-Derivat bzw. Cyclohexanonoxim).

d) Synthese einer Vergleichsverbindung

Da zunächst vermutet wurde, daß es sich bei 25 um dimolekulare Methylnitrosolsäure $(ON\text{-}HC{=}NOH)_2$ handeln könnte, wurde diese nach dem Verfahren von WIELAND[26] auf folgendem Wege dargestellt: Aus Kaliumcyanid und Hydroxylamin wird Formamidoxim $H_2N\text{-}HC{=}NOH$, mit weiterem Hydroxylamin Formoxyamidoxim $HOHN\text{-}HC{=}NOH$ und daraus mit KOH das violette Kaliumsalz der Methylnitrosolsäure ON-HCNOK erhalten. Gibt man zur wäßrigen Lösung des Salzes unter Kühlung HNO_3, dann nimmt die Lösung die grüne Farbe der Methylnitrosolsäure an, aus der sich alsbald die dimere Verbindung in gelben Nadeln abscheidet.

Aus den IR-Spektren geht hervor, daß 25 mit dem Vergleichspräparat nicht identisch sein kann.

3. Diskussion

Nach den spektroskopischen und analytischen Befunden kann 25 als niederes Polymeres angesprochen werden, das jedoch aus ungleichen oder wechselnden Formeleinheiten zusammengesetzt ist. Damit steht in Übereinstimmung, daß aus 25 sowohl Formaldehyd als auch ein Glyoxalderivat erhalten werden.

Die genaue Ermittlung der Struktur muß jedoch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Literaturverzeichnis

1) R. Huisgen, Angew. Chem. 67,439 (1955)

2) W. Schlenk u. C.Bornhardt, Liebigs Ann.Chem. 394, 183 (1912)

3) Eu. Müller, A.Moosmayer u. A.Rieker, Z. Naturforsch. 18b, 982 (1963)

4) D.B.Denney u. N.F.Newman, J. Amer. Chem.Soc. 89, 4692 (1967)

5) W.Kirmse, Naturwiss. 46, 379 (1959)

6) L.Horner, Chem.Ber. 94, 290 (1961)

7) C.B.Moore u. G.C.Pimentel, J. chem.Physics 40, 329 (1964)

8) T.J.DeBoer u. H.J.Backer, Recueil Trav. chim. Pays Bas 73, 229 (1954)

9) A.Rieker u. P.Ziemek, Z. Naturforsch. 20b, 640 (1965)

10) A.Rieker, .Rundel u. H.Kessler, Z.Naturforsch. 24b, 000 (1969)

11) A.C.Cope u. C.G.Overberger, J. Amer. chem.Soc. 70, 1433 (1948)

12) A.Moosmayer, Diplomarbeit Tübingen 1965

13) P.D.Bartlett, G.L.Fraser u. R.B.Woodward, J. Amer. chem. Soc. 63, 497 (1941)

14) R.Magnusson, Acta Chem.Scand. 20, 2211 (1966)

15) L.T.Chu u. S.C.Yu, J. Amer. chem. Soc. 76, 3367 (1954)

16) H.Krauch u. W.Kunz, Reaktionen der organischen Chemie, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1966, S. 181 ff.

17) P.Kästner, Dissertation Tübingen 1967

18) D.Lee, Chem. Comm. 1968, 1554

19) A.Rieker u. H.Kessler, Tetrahedron (London) 24, 5133 (1968)

20) R.Criegée u. P.Günther, Chem.Ber. 96, 1564 (1963)

21) Eu. Müller u. K.Ley, Chem.Ber. 87, 922 (1954)

22) G.H.Stillson, D.W.Sawyer u. C.K.Hunt, J. Amer. chem. Soc. 67, 305 (1945)

23) L.Horner, H.Oediger u. H.Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 626, 31 (1959)

24) Th. Zincke u. W.Walter, Liebigs Ann. Chem. 334, 373 (1904)

25) Eu. Müller, R.Mayer, U. Heilmann u. K.Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 66 (1961)

26) H.Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4178 (1909)

Lebenslauf

Als Sohn des Kaufmanns Oskar Renner und seiner Ehefrau Hulda, geb. Höfler, wurde ich, Rudi Renner, in Ebingen am 19. 8. 1941 geboren. Vom 1. September 1947 bis 31. Juli 1951 besuchte ich die Volksschule in Ebingen. Am 4. September 1951 trat ich in das Gymnasium Ebingen ein, wo ich am 29. Februar 1960 die Reifeprüfung ablegte.

Am 2. Mai 1960 immatrikulierte ich mich an der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen in der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät und begann mit dem Studium der Chemie. Nachdem ich im November 1962 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung bestanden hatte, legte ich im November 1964 die mündliche Prüfung für die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Danach war ich bis Oktober 1965 mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit "Kinetische Untersuchung des Diazomethanzerfalls im Dunkeln sowie unter Lichteinwirkung in Lösung und der Lichtreaktion von Diazomethan mit Cyclohexen" beschäftigt. Von November 1965 bis Februar 1969 arbeitete ich an der Dissertation "Einwirkung freier Radikale auf Diazomethan". Beide Arbeiten standen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Eugen Müller. Ab Juli 1967 war ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle beauftragt.

Meine akademische Lehrer waren:
in Chemie: E. Bayer, W. Bues, M. Hanack, G. Kortüm, H. Mauser, Eu. Müller, G. Opitz, A. Rieker, W. Rüdorff und H.-G. Trieschmann;
in Physik und Mathematik: H. Krüger, R. Mühleisen und W. Schweizer;
in Biochemie: G. Weitzel.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 29 10 63

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063